

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Alex Hlušička

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Hrvoje Juretić, dipl. ing.

Student:

Alex Hlušička

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru, dr. sc. Hrvoju Juretiću, kolegi Goranu Smoljaniću, mag. ing. mech. te laborantu Marku Skozritu na pomoći tokom laboratorijskih eksperimenata.

Nadalje, posebna zahvala ide mojoj obitelji koja me podržavala tijekom svih 5 godina studija i mojoj djevojci zbog neprestane podrške pri završetku studija.

Alex Hlušička



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarški i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Datum 14-01-2016. Prilog
Klasa: 602-04/16-6/3
Ur.broj: 15-1403-16-19

DIPLOMSKI ZADATAK

Student:

Alex Hlušička

Mat. br.: 0069052589

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

Predobrada bunarske vode bogate huminskim tvarima pomoću ozona

Naslov rada na
engleskom jeziku:

Ozonation pretreatment of groundwater rich in humic substances

Opis zadatka:

Potrebno je ispitati učinak predozonizacije na uklanjanje otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon – DOC*) iz bunarske vode bogate huminskim tvarima.

U teorijskom dijelu rada potrebno je prikazati sastav i osnovne karakteristike prirodnih organskih tvari u vodi, opisati surogatne parametre za njihovu kvantifikaciju, objasniti ulogu prirodnih organskih tvari u formiranju štetnih dezinfekcijskih nusprodukata te objasniti reaktivnost ozona u vodenim otopinama.

U eksperimentalnom dijelu potrebno je:

- osmisliti postav za ispitivanje učinka predozonizacije na uklanjanje DOC-a;
- pripremiti i standardizirati vodenu otopinu ozona;
- za predmetnu vodu odrediti dozu ozona pri kojoj se postiže najveće uklanjanje DOC-a kao i dozu ozona kojom se omogućuje u naknadnoj koagulaciji poboljšano uklanjanje DOC-a;
- ispitati ulogu kalcijeve tvrdoće sirove vode u ozonom induciranoj koagulaciji.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

12. studenog 2015.

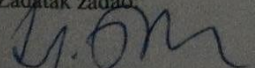
Rok predaje rada:

14. siječnja 2016.

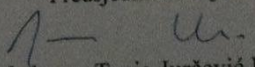
Predviđeni datumi obrane:

20., 21. i 22. siječnja 2016.

Zadatak zadao:


doc. dr. sc. Hrvoje Juretić

Predsjednica Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Prirodne organske tvari	2
2.1.1. Osnovne karakteristike NOM-a	2
2.1.2. Surogatni parametri za kvantifikaciju NOM-a.....	4
2.1.2.1. Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika	4
2.1.2.2. UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija.....	5
2.1.3. Štetni dezinfekcijski nusprodukti (DBP)	7
2.2. Reaktivnost ozona u vodenim otopinama	8
2.2.1. Ozonizacija vode.....	8
2.2.1.1. Indirektna ozonizacija	8
2.2.1.2. Direktna ozonacija.....	11
2.2.2. Generiranje ozona	13
2.2.2.1. Generiranje ozona električnim pražnjenjem	13
2.2.2.2. Elektrolitičko generiranje ozona	14
2.2.3. Predozonizacija vode s naknadnom koagulacijom	15
2.2.3.1. Utjecaj ozona na NOM.....	15
2.2.3.2. Koagulacija ozonizirane vode	16
2.2.3.3. Utjecaj kalcijeve tvrdoće	19
3. EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1. Eksperimentalni postav i oprema	22
3.1.1. Postav mjerne linije za generiranje ozona	22
3.1.2. Odabir koncentracija i pH vrijednosti za glavne pokuse	25
3.1.3. Mjerenje UV apsorbancije	29
3.1.4. Mjerenje ukupnog i otopljenog organskog ugljika	30

3.1.5. Mjerenje reziduala ozona	31
3.2. Materijali i metode	32
3.2.1. Priprema ispitne vode	32
3.2.2. Metode mjerenja ozona	32
3.2.2.1. Metoda UV apsorbancije.....	32
3.2.2.2. Jodometrijska metoda.....	33
3.2.3. Izračun potrebne količine ozona	33
3.2.4. Priprema otopine koagulanta	34
3.2.5. Priprema kiseline i lužine.....	36
3.2.6. Povećavanje kalcijeve tvrdoće	37
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	39
4.1. Rezultati prvog glavnog pokusa.....	39
4.2. Rezultati drugog glavnog pokusa.....	41
4.2.1. Rezultati pokusa pri pH 5,0	41
4.2.2. Rezultati pokusa pri pH 6,5	43
4.2.3. Rezultati pokusa pri pH 7,8	45
4.3. Rezultati trećeg glavnog pokusa	47
4.4. Usporedba rezultata.....	49
5. ZAKLJUČAK.....	50
LITERATURA.....	51
PRILOZI.....	53

POPIS SLIKA

Slika 1.	Hipotetička struktura huminske kiseline	3
Slika 2.	Podjela ukupnog ugljika	5
Slika 3.	Prikaz mjerenja UV apsorbancije spektrofotometrom	6
Slika 4.	Postotak organskih halogena u vodi kao DBP	7
Slika 5.	Reakcija indirektna ozonizacije.....	9
Slika 6.	Primjer direktne ozonizacije u vodi.....	11
Slika 7.	Cijevni generator ozona.....	14
Slika 8.	Utjecaj predozonizacije na mutnoću uz koagulant FeCl_3	17
Slika 9.	Utjecaj predozonizacije na smanjenje UV_{254} uz koagulant FeCl_3	18
Slika 10.	Utjecaj pH na uklanjanje DOC-a uz razne koagulante.....	18
Slika 11.	Mjerna linija za generaciju ozona	22
Slika 12.	Mjerna linija za kinetiku otapanja ozona	23
Slika 13.	Kinetika otapanja ozona u super čistoj vodi.....	23
Slika 14.	Raspad ozona u ozoniziranoj vodi.....	24
Slika 15.	pH-metar Mettler Toledo.....	25
Slika 16.	Magnetna miješalica Thermo Scientific Variomag Telesystem.....	26
Slika 17.	Aqualytic Floc Tester	28
Slika 18.	HP spektrofotometar, model 8453.....	30
Slika 19.	Shimadzu TOC-V CPH analizator	30
Slika 20.	HACH DR/4000U spektrofotometar	31
Slika 21.	AccuVac ampule s uzorkom i ultračistom vodom	31
Slika 22.	Radna otopina FeCl_3	35
Slika 23.	Rezultati za grupu pokusa pri pH 5,0	41
Slika 24.	Rezultati za grupu pokusa pri pH 6,5	43
Slika 25.	Rezultati za grupu pokusa pri pH 7,8	45
Slika 26.	Prikaz flokula u procesu taloženja vode pri pH vrijednosti od 7,8	46
Slika 27.	Rezultati pokusa s povećanom kalcijevom tvrdoćom	47

POPIS TABLICA

Tablica 1. Uobičajeni sastav huminskih tvari	3
Tablica 2. Fizikalno-kemijske karakteristike bunarske vode, Županja	21
Tablica 3. Odabrane koncentracije ozona za prvi glavni pokus	26
Tablica 4. Doze koagulantata i ozona za drugi glavni pokus	27
Tablica 5. Odabrane brzine i vremena miješanja za koagulaciju	28
Tablica 6. Odabrane koncentracije za treći glavni pokus	29
Tablica 7. Određivanje koncentracije otopine FeCl_3	34
Tablica 8. Doze radne otopine FeCl_3 za koagulaciju	36
Tablica 9. Koncentracije i mase CaCl_2 za povećavanje kalcijeve tvrdoće	38
Tablica 10. Rezultati prvog glavnog pokusa	39
Tablica 11. Specifična doza ozona u uzorku ($\text{pH} = 5,0$)	41
Tablica 12. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa ($\text{pH} = 5,0$)	42
Tablica 13. Specifična doza ozona u uzorku ($\text{pH} = 6,5$)	43
Tablica 14. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa ($\text{pH} = 6,5$)	44
Tablica 15. Specifična doza ozona u uzorku ($\text{pH} = 7,8$)	45
Tablica 16. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa ($\text{pH} = 7,8$)	46
Tablica 17. Specifična doza ozona i pH vrijednosti za povećanje CaT	47
Tablica 18. Izmjerene vrijednosti kalcijeve tvrdoće	48

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A_{254}	cm^{-1}	Apsorbancija pri 254 nm
A_{260}	cm^{-1}	Apsorbancija pri 254 nm
c	mg/L	Masena koncentracija čiste tvari
C	mS/cm	Električna vodljivost
CaT	$^{\circ}\text{nj}$	Kalcijeva tvrdoća vode
d	cm	Širina kvarcne kivete
DOC	mg/L	Koncentracija otopljenog organskog ugljika
E_t	mg/mval	Ekvivalentna težina
I	W/m^2	Intenzitet zračenja
m	mg	Masa tvari
m-alk	mg/L CaCO_3	m-alkalitet vode
M	g/mol	Molarna masa tvari
n	min^{-1}	Broj okretaja
pH	–	Kiselost vode
SUVA_{254}	$\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$	Specifična UV apsorbancija pri 254 nm
T	K	Temperatura
TOC	mg/L	Koncentracija ukupnog organskog ugljika
UT	$^{\circ}\text{nj}$	Ukupna tvrdoća vode
V	L	Volumen vode
x	$\%$	Postotak masene koncentracije tvari
Z	mval/mmol	Oksidacijski broj (ionski naboj)
γ	mg/L	Masena koncentracija tvari u otopini
ε	$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Molarni apsorpcijski koeficijent
ρ	g/cm^3	Gustoća tvari
$\bar{\rho}$	g/cm^3	Srednja vrijednost gustoće tvari

SAŽETAK

Ispitan je utjecaj predozonizacije i naknadne koagulacije na uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz sirove bunarske vode. Ispitivanja su provedena za tri glavne grupe pokusa u kojima su se mijenjali razni parametri, kao što su doza ozona, pH vrijednost, koncentracija koagulanta željezovog(III) klorida i inicijalna kalcijeva tvrdoća sirove bunarske vode. Mijenjanjem navedenih parametara, najveći postotak uklanjanja otopljenog organskog ugljika (DOC) iznosio je 84% pri pH vrijednosti od 5,0 uz primijenjenu dozu željezovog(III) klorida od 35 mg/L i dozu ozona u predozonizaciji od 2,1 mg/L. Ozon se pokazao ključnim faktorom u poboljšanju učinkovitosti uklanjanja otopljenog organskog ugljika, budući da su vrijednosti uklanjanja DOC-a modificiranom koagulacijom do 60% niže u odnosu na postupak koji koristi predozonizaciju.

Ključne riječi: prirodna organska tvar, ozon, predozonizacija, koagulacija, pH vrijednost, željezo(III) klorid

SUMMARY

The influence of preozonation and subsequent coagulation on the removal of dissolved organic carbon (DOC) from the raw groundwater is studied. The tests were carried out for three main test groups by changing various parameters such as ozone dose, pH value, ferric chloride concentration and calcium hardness of groundwater. The treatment efficiency was evaluated in terms of the reduction of DOC, which was used as a surrogate for natural organic matter (NOM). At the pH value of 5.0, applying a ferric chloride dose of 35 mg/L, preceded by preozonation under an ozone dose of 2.1 mg/L, resulted in a DOC removal efficiency of 84%. Preozonation treatment enhanced the reduction of NOM.

Key words: natural organic matter, ozone, preozonation, coagulation, pH value, ferric chloride

1. UVOD

Pitka voda je tekućina bez koje ne bi postojao život, kako za ljude, tako i za biljni i životinjski svijet. Njezina kvaliteta bitna je svima nama, stoga je u sustavu vodoopskrbe potrebna stroga i kontinuirana kontrola kvalitete pitke vode mikrobiološkim i kemijskim analizama. Složenost tehnološkog procesa pripreme pitke vode ovisi o kvaliteti sirove vode koja se obrađuje.

Sirova voda, koja može biti površinska ili podzemna, najčešće sadržava povišenu koncentraciju prirodnih organskih tvari, amonijaka, mangana, željeza ili drugih nepoželjnih tvari. U posljednjih tridesetak godina razvijene su učinkovite metode za uklanjanje prirodnih organskih tvari koje uzrokuju obojenje vode, kvare mikrobiološka svojstva vode te sudjeluju velikim dijelom u ukupnom sadržaju otopljenog organskog ugljika.

Ozon je snažno oksidacijsko sredstvo (standardni elektrodni potencijal iznosi 2,08 V) s visokim potencijalom za uklanjanje prirodnih organskih tvari iz vode. Ozon se prirodno nalazi u stratosferi i da bi se mogao koristiti u postupcima pročišćavanja vode potrebno ga je generirati na mjestu primjene.

Svrha ovog eksperimentalnog rada bila je istražiti učinak ozonizacije vode, sa i bez naknadne koagulacije, na uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz ispitne bunarske vode iz okolice Županje.

Pokusi su se izvodili pri različitim pH vrijednostima uz primjenu nekoliko uobičajenih doza ozona i doza koagulantata tipičnih za modificiranu koagulaciju (engl. *enhanced coagulation*) te u uvjetima različitih početnih vrijednosti kalcijeve tvrdoće sirove bunarske vode kako bi se istražila kombinacija koja daje najbolje uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz vode. Rezultati su uspoređivani uzimajući u obzir tehnološko-ekonomske aspekte procesa uz preporuku za daljnja istraživanja.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Prirodne organske tvari

Pojmom prirodne organske tvari (engl. *NOM* – *Natural Organic Matter*) opisuje se kompleksna smjesa organskih tvari. Prisutne su u otopljenoj, koloidnoj i suspendiranoj formi u svim prirodnim vodama na Zemlji. Posljedica su kemijskih, bioloških i fotokemijskih reakcija u vodi. Njihova količina i karakteristike variraju u ovisnosti o izvoru vode, odnosno o biokemijskim i geokemijskim ciklusima okoliša [1].

Utjecaj prirodnih organskih tvari na kvalitetu vode je štetan. Otopljene organske tvari (engl. *DOM* – *Dissolved Organic Matter*) najnepoželjniji su oblik prirodnih organskih tvari u vodi jer stvaraju komplekse s metalima i toksičnim spojevima, uzrokuju povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava pri čemu nastaje povećana količina mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata (engl. *DBP* – *Disinfection By-product*) te donose vodi neželjenu boju, okus i miris. Smatra se da su najveći uzročnici stvaranja dezinfekcijskih nusprodukata u procesu dezinfekcije vode te da ometaju uklanjanje organskih mikropolutanata u vodi [2].

Promjene u sastavu i koncentraciji prirodnih organskih tvari u vodi utječu na odabir i projektiranje sustava za obradu sirove vode. Najčešće se provode procesi koagulacije i flokulacije, koji prethode sedimentaciji i filtraciji. Ostali postupci obrade vode obuhvaćaju ionsku izmjenu, filtraciju na aktivnom ugljenu, membransku filtraciju i napredne oksidacijske postupke (engl. *AOP* – *Advanced Oxidation Processes*) [2].

2.1.1. Osnovne karakteristike *NOM*-a

Prirodne organske tvari se u principu mogu podijeliti na hidrofobne huminske i manje hidrofobne nehuminske tvari. Huminske se tvari sastoje od huminskih i fulvinskih kiselina koje su bogate aromatskim ugljikovodicima, fenolima i konjugiranim dvostrukim vezama, a nehuminske se tvari sastoje od bjelančevina, aminokiselina i ugljikohidrata [1].

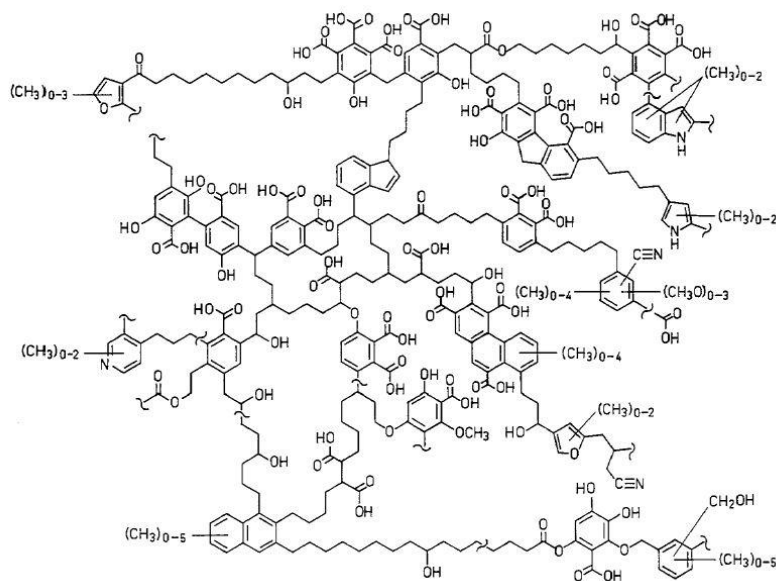
Najvažnije organske tvari u prirodnim vodama su polimerizirane organske kiseline nazvane huminske tvari, koje se dijele na huminske kiseline (engl. *HA* – *Humic Acids*), fulvinske kiseline (engl. *FA* – *Fulvic Acids*) i humus. Huminske kiseline su netopljive u vodi pri pH-

vrijednostima ispod 2, fulvinske kiseline su topljive u vodi pri svim pH-vrijednostima, dok je humus netopljiv u vodi. U vodi, huminske su kiseline veće od fulvinskih kiselina, ali fulvinske kiseline imaju više karboksilnih funkcionalnih grupa i kisika, stoga i manje ugljika po masenoj bazi. Fulvinske su kiseline topljivije u vodi jer imaju više polarnih grupa po jedinici mase u odnosu na huminske kiseline [1]. Uobičajeni sastav huminskih tvari nalazi se u sljedećoj tablici (*Tablica 1*).

Tablica 1. Uobičajeni sastav huminskih tvari [1]

Maseni udio u %	Huminske kiseline (HA)	Fulvinske kiseline (FA)
Ugljik	50 - 60	40 - 50
Kisik	30 - 35	44 - 50
Vodik	4 - 6	4 - 6
Dušik	2 - 4	1 - 3
Sumpor	1 - 2	0 - 2
Funkcionalne grupe u %	Huminske kiseline (HA)	Fulvinske kiseline (FA)
Karboksilna	14 - 45	58 - 65
Fenolna	10 - 38	9 - 19
Alkoholna	13 - 15	11 - 16
Karbonilna	4 - 23	4 - 11
Metoksilna	1 - 5	1 - 2

Hipotetička struktura molekule huminske kiseline (HA) prikazana je na *slici 1*.



Slika 1. Hipotetička struktura huminske kiseline [3]

2.1.2. Surogatni parametri za kvantifikaciju NOM-a

Heterogena struktura i poteškoće u karakterizaciji prirodnih organskih tvari predstavljaju problem pri određivanju sastava. Zato se uvode slijedeći surogatni parametri pomoću kojih se brzo i efikasno može procijeniti sastav i koncentracija prirodnih organskih tvari:

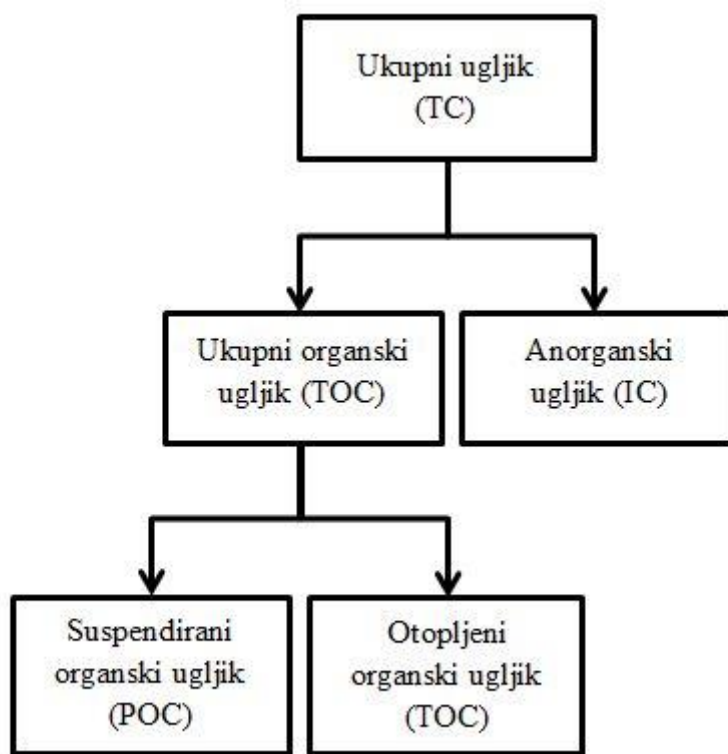
- Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika (engl. *TOC – Total Organic Carbon*): njime su obuhvaćene sve organske tvari u vodi. Sastoji se od otopljenog organskog ugljika (engl. *DOC – Dissolved Organic Carbon*) i suspendiranog organskog ugljika (engl. *POC – Particulate Organic Carbon*);
- UV apsorbancija: metoda praćenja koncentracije otopljene organske tvari (engl. *DOM – Dissolved Organic Matter*) u prirodnim vodama;
- Specifična UV apsorbancija (engl. *SUVA – Specific UV Absorbance*): omjer UV apsorbancije na nekoj valnoj duljini i sadržaja otopljenog organskog ugljika u vodi;
- KPK – kemijska potrošnja kisika (engl. *COD – Chemical Oxygen Demand*): količina kisika (mg/L) koja je potrebna za oksidaciju organskih tvari u kiseloj sredini pri jakoj kemijskoj oksidaciji;
- BPK₅ – biokemijska potrošnja kisika (engl. *BOD – Biochemical Oxygen Demand*): količina kisika (mg/L) koja se potroši u vodi u procesima degradacije organskih tvari mikroorganizmima nakon pet dana [1, 2].

2.1.2.1. Sadržaj ukupnog i otopljenog organskog ugljika

Kako je struktura prirodnih organskih tvari veoma komplicirana i sadržava veliki broj različitih funkcionalnih grupa, ne postoji analitička metoda koja može prikazati pravu koncentraciju svake organske otopljene makromolekule u uzorku vode [4]. Koncentracija prirodnih organskih tvari u vodi može se kvantificirati mjerenjem ukupnog organskog ugljika, jer se organska zagađivala u vodi prikazuju kao dio TOC-a [5].

Kvantifikacija prirodnih organskih tvari može se bazirati na podjeli TOC-a na otopljeni i suspendirani organski ugljik. Suspendirani organski ugljik je dio TOC-a koji nakon filtracije ostaje na membrani promjera pora 0,45 mikrometara, dok onaj dio koji prođe je otopljeni organski ugljik i predstavlja gotovo 90% ukupnog organskog ugljika. Važan faktor je također omjer između otopljenog i ukupnog organskog ugljika, koji nam govori kojim se fizikalnim procesima može najlakše odvojiti prirodna organska tvar. U slučaju niskog omjera, prirodna

organska tvar se najučinkovitije odvaja sedimentacijom i filtracijom, a u slučaju visokog omjera membranskom filtracijom i koagulacijom [5].



Slika 2. Podjela ukupnog ugljika

2.1.2.2. UV apsorbancija i specifična UV apsorbancija

UV apsorbancija je fotometrijska metoda koja koristi maksimum apsorpcije tvari pri valnoj duljini od 254 nm. Ta vrijednost je vrlo blizu valne duljine rezonancije žive na 253,7 nm, tako da se općenito živina lampa niskog tlaka koristi kao izvor zračenja. Smanjenje intenziteta UV zračenja na 254 nm zbog apsorpcije u uzorku je proporcionalno koncentraciji tvari na temelju Lambert-Beerovog zakona apsorpcije [6] (1):

$$I_d = I_o \cdot 10^{\varepsilon \cdot c(M) \cdot d} \quad (1)$$

I_d – intenzitet zračenja koji prolazi kroz uzorak

I_o – intenzitet zračenja koji prolazi kroz etalon (ultračista voda)

ε – molarni apsorpcijski koeficijent u $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$c(M)$ – koncentracija u M

d – širina kivete s uzorkom u cm

Metoda UV apsorbancije može biti primijenjena i na tekućim i na plinovitim uzorcima. Tlak i temperatura utječu na gustoću plinovitog uzorka, mijenjajući tako broj molekula tvari u uzorku. Potrebno je zato mjeriti tlak i temperaturu tokom procesa kako bi dobili pravu vrijednost koncentracije tvari [6] (2):

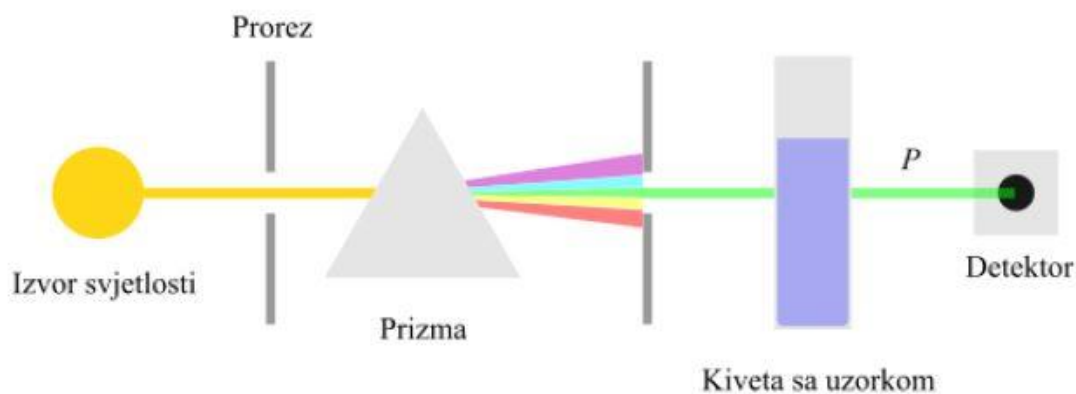
$$c(M) = -\frac{1}{\epsilon l} \frac{T}{273 \text{ K}} \frac{1.013 \text{ bar}}{p} \ln \frac{I_l}{I_o} \quad (2)$$

T – temperatura uzorka u K

p – tlak uzorka u bar

Lambert-Beerov zakon vrijedi između $0,1 < \ln I_l/I_o < 1$. Postoje sustavi koji mogu mjeriti koncentraciju ozona do 200 mg/L u tekućoj fazi i do 400 mg/L u plinovitoj fazi [6].

Glavne prednosti ove metode su jednostavnost izvedbe i mogućnost kontinuiranih mjerenja tokom procesa. Problemi mogu nastati zbog aromatskih zagađivala u vodi koji apsorbiraju UV zračenje na 254 nm i tako ometaju mjerenja. Mjehurići u vodi također mogu znatno ometati mjerenja. Taj se problem može riješiti, kad je to prikladno, smanjenjem tlaka u sustavu, što dovodi do otplinjavanja otopljenih plinova [2, 6].



Slika 3. Prikaz mjerenja UV apsorbancije spektrofotometrom [7]

Specifična UV apsorbancija (SUVA) je definirana kao UV apsorbancija uzorka na 254 nm podijeljena s koncentracijom izmjerenog DOC-a (3):

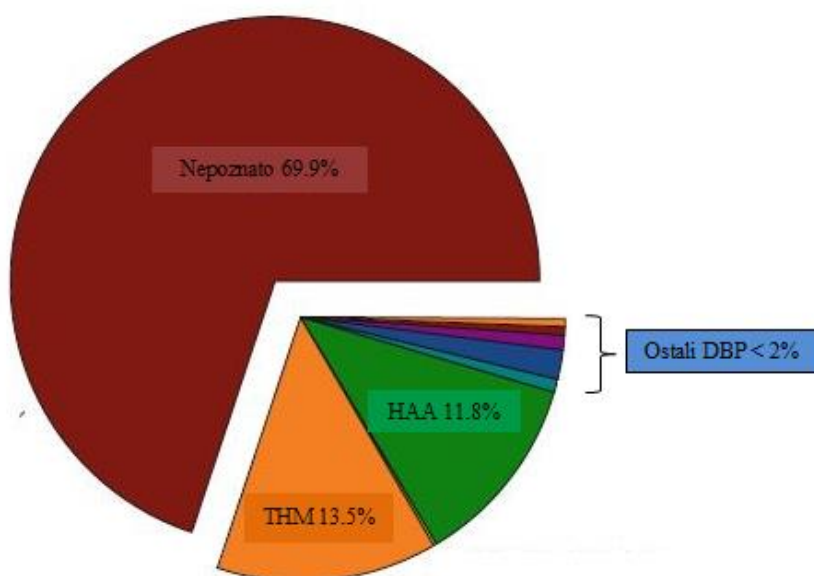
$$SUVA = \frac{A_{254}}{DOC} \quad (3)$$

Vode s visokom vrijednosti SUVA-e generalno su bogate hidrofnim prirodnim organskim tvarima, kao što su huminske tvari, i podložne su koagulaciji. Vrijednost SUVA opisuje aromatske spojeve u DOC-u kojima se može procijeniti njegov kemijski sastav. Industrije obrade vode koriste SUVA-u kao surogatni parametar u predviđanju potencijala dezinfekcijskih nusprodukata [5].

2.1.3. Štetni dezinfekcijski nusprodukti (DBP)

Štetni dezinfekcijski nusprodukti (DBP) u pitkoj vodi neželjena su posljedica korištenja kemijskih dezinfekcijskih sredstava za inaktivaciju štetnih patogena u vodi. Kemijska dezinfekcijska sredstva, kao što su klor, ozon, kloramin i klorov dioksid, jaki su oksidansi i mogu kemijski reagirati s prirodnim organskim tvarima u vodi, bromidom i jodidom. Prirodna organska tvar je primarni prekursor stvaranja DBP-a. Kloroform i ostali trihalometani (engl. *THM – trihalomethanes*) prvi su otkriveni DBP-ovi u pitkoj vodi, a danas se kontrolira i koncentracija haloacetičnih kiselina (engl. *HAA – haloacetic acids*), jodida i bromida [8].

Mjerenja UV apsorbancije usko su povezana s potencijalom stvaranja DBP-a i izuzetno važna zbog praćenja i predviđanja smanjenja potencijala stvaranja THM-a i HAA-a u pitkim vodama [9].



Slika 4. Postotak organskih halogena u vodi kao DBP [8]

2.2. Reaktivnost ozona u vodenim otopinama

Ozon je visoko reaktivan i može oksidirati spojeve direktno ili indirektno preko hidroksilnih radikala (HO^\bullet), tako da se velika količina nusprodukata može proizvesti raznim aplikacijama ozona. Nusprodukti dobiveni reakcijama u vodi mogu biti važni ne samo za pitku vodu, već i u svakoj aplikaciji koja je povezana s izloženošću ljudi, kao dezinfekcija vode u bazenima, prerada hrane i obrada otpadnih voda. Problem kemijskih dezinfekcijskih sredstava je u tome da moraju biti visoko reaktivni kako bi neutralizirali mikroorganizme. To donosi određeni rizik, jer oni reagiraju s većinom organskih i mnogim anorganskim spojevima u vodi te stvaraju nusprodukte koji mogu biti opasni [6].

Ozonizirana voda s visokom koncentracijom ozona može uzrokovati iritaciju kože i očiju. Bitno je naglasiti da u nekim ispitivanjima nije moguće razlikovati ozon i njegove nusprodukte. Korištenje otopljenog ozona može biti opasno zbog toksičnih utjecaja u slučaju otplinjavanja ozona iz vode, pa se zato tekući ozon mora proizvoditi i čuvati uvijek u zatvorenim cijevima i posudama [6].

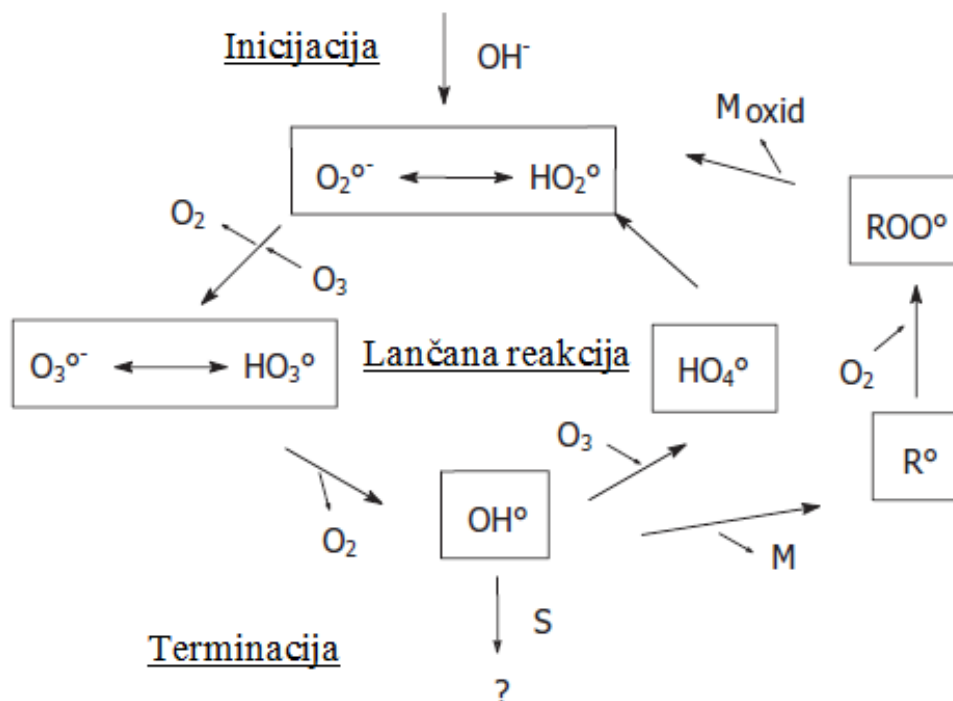
2.2.1. Ozonizacija vode

Ozon i hidroksilni radikali spadaju među najjače kemijske oksidanse. Ozon može reagirati direktno sa spojevima u vodi ili može proizvesti hidroksilne radikale koji će reagirati s tim istim spojevima. Ozon je nestabilan plin koji mora biti proizveden na mjestu uporabe. Da bi mogao reagirati s određenom tvari u tekućoj fazi, potrebno ga je generirati pomoću posebnog uređaja koji generira plinoviti ozon i otapati ga u vodi. Reakcije ozonizacije se događaju direktnim i indirektnim putem [6].

2.2.1.1. Indirektna ozonizacija

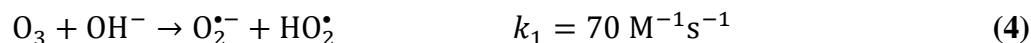
Obuhvaća slobodne radikale, kemijske vrste s jednim nesparenim elektronom. Većina radikala je visoko nestabilna i odmah reagiraju s drugim molekulama kako bi pridobili elektron koji im nedostaje. Lančani mehanizam raspada ozona može se prikazati u tri različita koraka: inicijacija, propagacija i terminacija [6] (*Slika 5*).

Prvi korak u raspadu ozona je nastajanje superoksidnog radikal aniona ($O_2^{\bullet-}$), ubrzan inicijatorima, kao npr. OH^- , da bi se stvorili sekundarni oksidansi u obliku hidroksilnih radikala $\bullet OH$ koji odmah reagiraju s molekulama. Hidroksilni radikal oduzima molekuli elektron i ona postaje radikal, koji će naknadno reagirati i nastaviti lančanu reakciju. Ako radikal reagira s drugim radikalom, oba pokušavaju pridobiti elektron, pa lančana reakcija završava jer se radikali neutraliziraju međusobno [6].

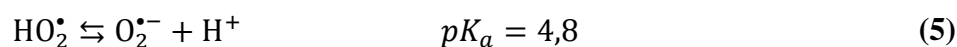


Slika 5. Reakcija indirektna ozonizacije [6]

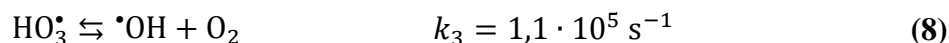
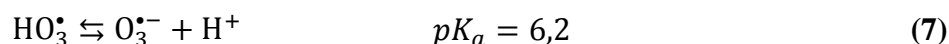
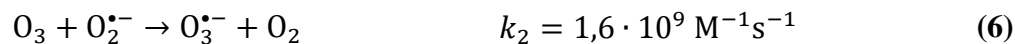
- Inicijacija: reakcija između hidroksidnih iona i ozona dovodi do formiranja superoksidnog radikal aniona $O_2^{\bullet-}$ i hidroperoksidnog radikala HO_2^{\bullet} (4):



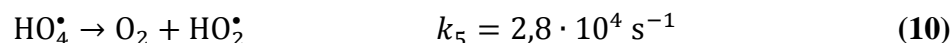
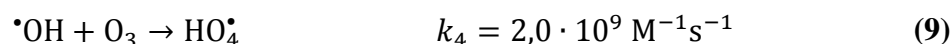
Hidroperoksidni radikal je u kiselo-baznoj ravnoteži sa superoksidnim radikal anionom (5):



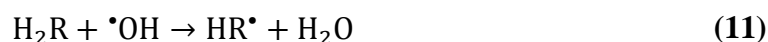
- Lančana reakcija radikala: superoksidni radikal anion $O_2^{\bullet-}$ reagira s ozonom kako bi formirao ozonizirani anion $O_3^{\bullet-}$ koji se odmah raspada preko vodikovog trioksida HO_3^{\bullet} u $\bullet OH$ radikal (6-8):



$\bullet OH$ može reagirati s ozonom na idući način (9, 10):



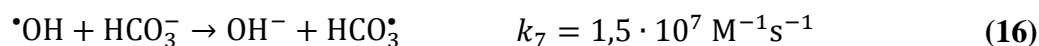
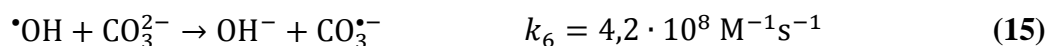
Sa raspadom HO_4^{\bullet} na kisik i hidroperoksilni radikal, lančana reakcija počinje ispočetka. Sveukupno se za lančanu reakciju potroši dva mola ozona. Tvari koje pretvaraju $\bullet OH$ u superoksidne radikale promoviraju lančanu reakciju, pa se nazivaju promotorima. Organske molekule, R, mogu djelovati kao promotori. Neke od njih sadrže funkcionalne grupe koje reagiraju s $\bullet OH$ i formiraju organske radikale R^{\bullet} (11):



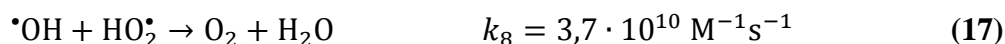
Ako je kisik prisutan, mogu se formirati organski peroksilni radikali ROO^{\bullet} koji mogu dalje reagirati, pa se vraćaju u lančanu reakciju (12-14):



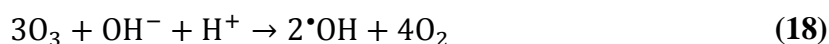
- Terminacija: pojedine organske i anorganske tvari reagiraju s $\bullet OH$ da bi tvorile sekundarne radikale koji ne proizvode superoksidne radikale. Takvi inhibitori najčešće završavaju lančanu reakciju i sprječavaju raspad ozona (15, 16):



Druga mogućnost završetka lančane reakcije je reakcija između dva radikala (17):



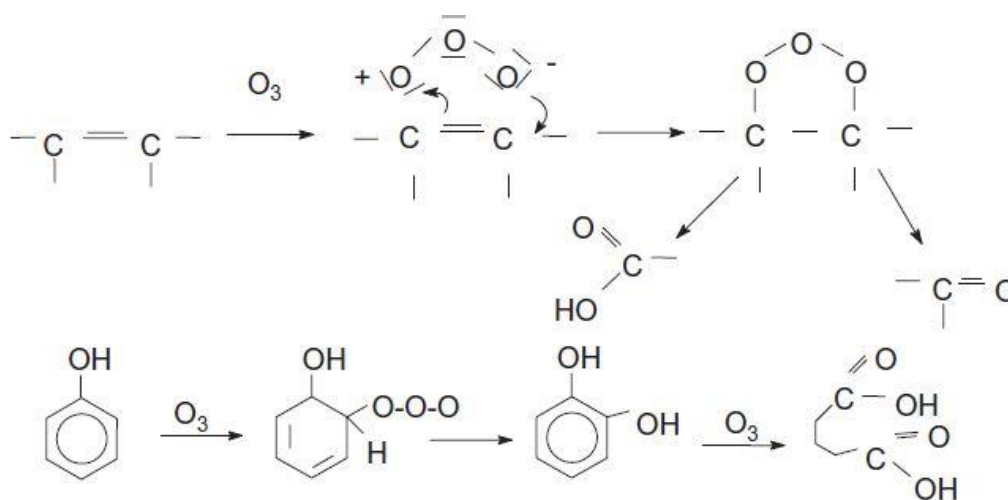
- Kompletna reakcija: kombinacija svih reakcija prikazuje da tri molekule ozona proizvode dva $\cdot\text{OH}$ (18):



Raspad ozona iniciran od strane hidroksidnog iona dovodi do lančane reakcije te proizvodi neselektivne OH radikale koji reagiraju brzo. $\cdot\text{OH}$ reagira s molekulom na mjestu s najvećom gustoćom elektrona zbog elektrofilnih svojstava. Karbonati i bikarbonati značajni su inhibitori $\cdot\text{OH}$ radikala u prirodi. Dodavanjem karbonata u ozoniziranu vodu, može se produžiti vrijeme poluraspada ozona [6, 10].

2.2.1.2. Direktna ozonacija

Direktna oksidacija ($\text{M} + \text{O}_3$) organskih komponenata ozonom je selektivna reakcija s niskim vrijednostima konstanti. Molekule ozona reagiraju s nezasićenom vezom zbog dipolarne strukture i dovode do razdvajanja veza [6] (Slika 6).



Slika 6. Primjer direktne ozonizacije u vodi [6]

Ozon reagira brže s organskim zagađivalima u vodi, kao što su razne vrste alifatskih i aromatičnih spojeva (hidroksilne ili aminske grupe). Ako nema takvih spojeva, ozonizacija se odvija puno sporije. Anorganski spojevi mogu reagirati puno brže s ozonom u odnosu na organske spojeve [6].

Direktna ozonizacija je bitna ako su spriječene reakcije radikala. To je slučaj kada u vodi nema spojeva koji bi pokrenuli lančanu reakciju ili ako voda sadrži puno spojeva koji će ubrzo prekinuti lančanu reakciju. U slučaju povećanja koncentracije inhibitora, mehanizam oksidacije teži direktnoj reakciji. Tada anorganski karbonati i organski spojevi imaju važnu ulogu [6].

Najčešće u kiselim uvjetima ($\text{pH} < 4$) prevladava direktna oksidacija, a iznad $\text{pH} 10$ mijenja se u indirektnu. U podzemnim i površinskim vodama ($\text{pH} \sim 7$) obje vrste oksidacije mogu biti bitne. U posebnim otpadnim vodama, čak i na $\text{pH} 2$, indirektna oksidacija može biti korisna, ali ovisi o zagađivalima i promotorima koji su prisutni [6].

2.2.2. Generiranje ozona

Budući da je ozon modifikacija molekule kisika, nestabilan je i potrebno ga je generirati na licu mjesta. Može se proizvesti iz zraka, čistog plinovitog kisika ili vode primjenom određene količine energije. Ako su zrak ili čisti kisik izvor ozona, energija je potrebna da bi se molekule kisika razdvojile na dva atoma kisika, koji se naknadno spajaju s preostalim molekulama kisika koje se nisu razdvojile. Ako je voda izvor ozona, energija oslobađa atome kisika iz molekula vode koji se mogu spajati s kisikom u molekularnom obliku ili s molekulama ozona. Razni se izvori energije koriste za proizvodnju ozona. Metode se razlikuju u odnosu na princip rada i izvor ozona [6]. Dije se na:

- Električna: električnim pražnjenjem
- Elektrolitička: elektrolizom
- Fotokemijska: zračenjem
- Radijacijsko-kemijska: X-zrake, γ -zrake
- Termalna: elektrolučnom ionizacijom

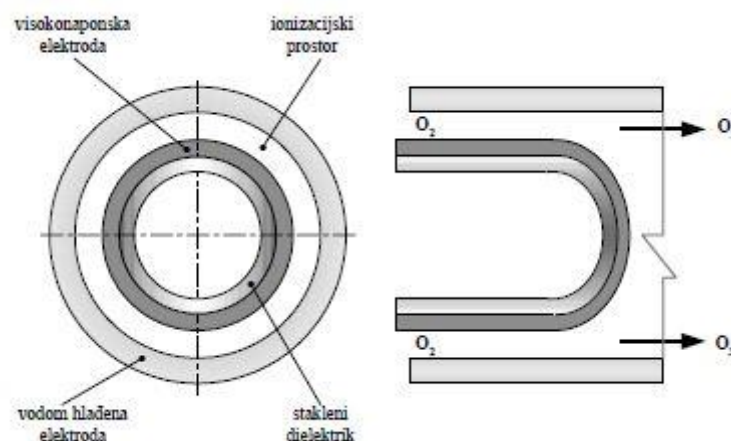
Prve dvije metode proizvodnje ozona su jedine koje posjeduju praktičnu aplikaciju u djelomičnoj i potpunoj primjeni postupka ozonizacije [6].

2.2.2.1. Generiranje ozona električnim pražnjenjem

Najrasprostranjeniji način generiranja ozona u obradi voda je postupak električnog pražnjenja, iz zraka ili kisika, koji se zasniva na principu ionizacije molekulskog kisika primjenom visokonaponske izmjenične struje. Ozon se formira spajanjem ioniziranih atoma kisika s neioniziranim molekulskim kisikom. U tom se procesu samo mali postotak dovedene energije iskorištava za stvaranje ozona (do 12%), a preostali dio energije se pretvara u toplinu [2, 6].

Moderni laboratorijski generatori ozona rade na visokim frekvencijama (kHz), sadrže najviše dvije elektrode i napajaju se izmjeničnom strujom gradske mreže napona 220 V (380 V) i frekvencije 50 Hz (60 Hz). Laboratorijski generator ozona može proizvesti do 200 g O₃/h, a specifična potrošnja energije kreće se od 15 do 18 kWh/kg O₃ [2].

Postoje razne izvedbe komora za dobivanje ozona električnim pražnjenjem, a najraširenije su one cijevnog tipa (Van der Made, Welsbach). Sljedeća slika (*Slika 7*) prikazuje tipičan cijevni generator ozona [2, 6].

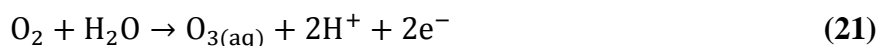


Slika 7. Cijevni generator ozona [2]

Ako se umjesto čistog kisika koristi okolni zrak, potrebno je osigurati sustav za pripremu zraka koji obuhvaća kompresiju, hlađenje, filtraciju i sušenje. Sušenje zraka je izuzetno važno zbog izbjegavanja prekomjernog stvaranja nitratne kiseline (HNO_3) i zaštite reaktora i cijevnog razvoda od korozijskih procesa. Kisik koji se najčešće primjenjuje za dobivanje ozona u laboratorijskim uvjetima također zahtijeva određenu pripremu. Preporučuje se ugradnja sustava za pročišćavanje prije ulaza u generator ozona, koji se sastoji od filtra sa silikagelom koji upija vlagu i mikrofiltra [2, 6].

2.2.2.2. Elektrolitičko generiranje ozona

Elektrolitičko generiranje ozona može se prikazati sljedećim redoks jednadžbama (19-21):



Ozon se proizvodi elektrolizom ultračiste vode u elektrolitičkim generatorima. Voda se cijepa na molekulski vodik, kisik i ozon zbog djelovanja elektrona. Voda, O_2 i O_3 se izlučuju na strani anode, dok se H_2 izlučuje na katodi elektrolitičkog članka. Čvrsta polimerna membrana odvaja anodu od katode. Anoda je napravljena od poroznog, vodopropusnog i vodljivog materijala, presvučenog aktivnim slojem (najčešće PbO_2). Svi materijali elektrolitičkog članka su elektrokemijski vrlo stabilni i imaju visoku električnu vodljivost. Kapacitet članka jednog takvog generatora ozona je u rasponu od 0,05 do 4 g O_3/h [2, 6].

2.2.3. Predozonizacija vode s naknadnom koagulacijom

2.2.3.1. Utjecaj ozona na NOM

Istraživanja su pokazala da predozonizacija vode s visokim sadržajem organskih tvari ima pozitivan utjecaj na uklanjanje štetnih tvari iz vode i uvelike smanjuje potencijal stvaranja DBP-a. Može se postići uklanjanje ili redukcija prekursora trihalometana (THM), smanjenje sadržaja ukupnog i otopljenog organskog ugljika oksidacijom, poboljšano uklanjanje anorganskih netopljivih čestica, pozitivan utjecaj na naknadnu koagulaciju i flokulaciju [9, 11].

Uspješnost procesa uklanjanja prirodnih organskih tvari predozonacijom ovisi o idućim faktorima:

- koloidnost sustava: koloidan, nekoloidan ili otopljen;
- optimalna doza ozona: doza koja neće donijeti neutralan ili negativan rezultat [11].

Predozonizacija s niskim dozama, do 1 mg O₃/mg DOC, ima značajan pozitivan utjecaj na vode bogate organskim tvarima i ne stvara štetne nusprodukte. Bitno je optimirati dozu ozona da se postigne maksimalno uklanjanje DOC-a [12, 13]. Poznato je da se ozonizacijom može dobiti samo neznatno smanjenje DOC-a (do 10%), jer ne dolazi do mineralizacije organskih spojeva prisutnih u prirodnoj vodi. Međutim, UV apsorbancija vode mjerena na valnoj duljini od 254 nm znatno se smanjuje, jer dolazi do stvaranja organskih produkata s različitim fizikalnim i kemijskim svojstvima [4, 14].

Potencijal stvaranja THM-a u sirovim vodama s pH 7 smanjen je nakon ozonizacije, dok se u vodama s višim pH vrijednostima taj potencijal povećava. Dozama ozona do 1 mg O₃/mg DOC može se postići od 15 do 20% smanjenja potencijala za stvaranje THM-a [14].

Ozon reagira s prirodnim organskim tvarima tako da napada njihove nezasićene dvostruke veze, što rezultira konverzijom takvih spojeva u aldehide, ketone, kratkolančane karboksilne kiseline, arome i ostale slične spojeve. Nakon ozonizacije dolazi do djelomične dekompozicije NOM-a tako da se smanjuje molekularna masa čestica, a stvaranje nusprodukata ovisi o inicijalnoj dozi ozona i karakteristikama NOM-a [4].

Predozonizacija direktno uzrokuje reakcije redukcije, ponekad povećanje mutnoće vode i koncentracije čestica. Predozonizacija prije postupka filtracije, bez koagulanata, može znatno poboljšati efikasnost uklanjanja čestica i produžiti vijek trajanja filtara [12].

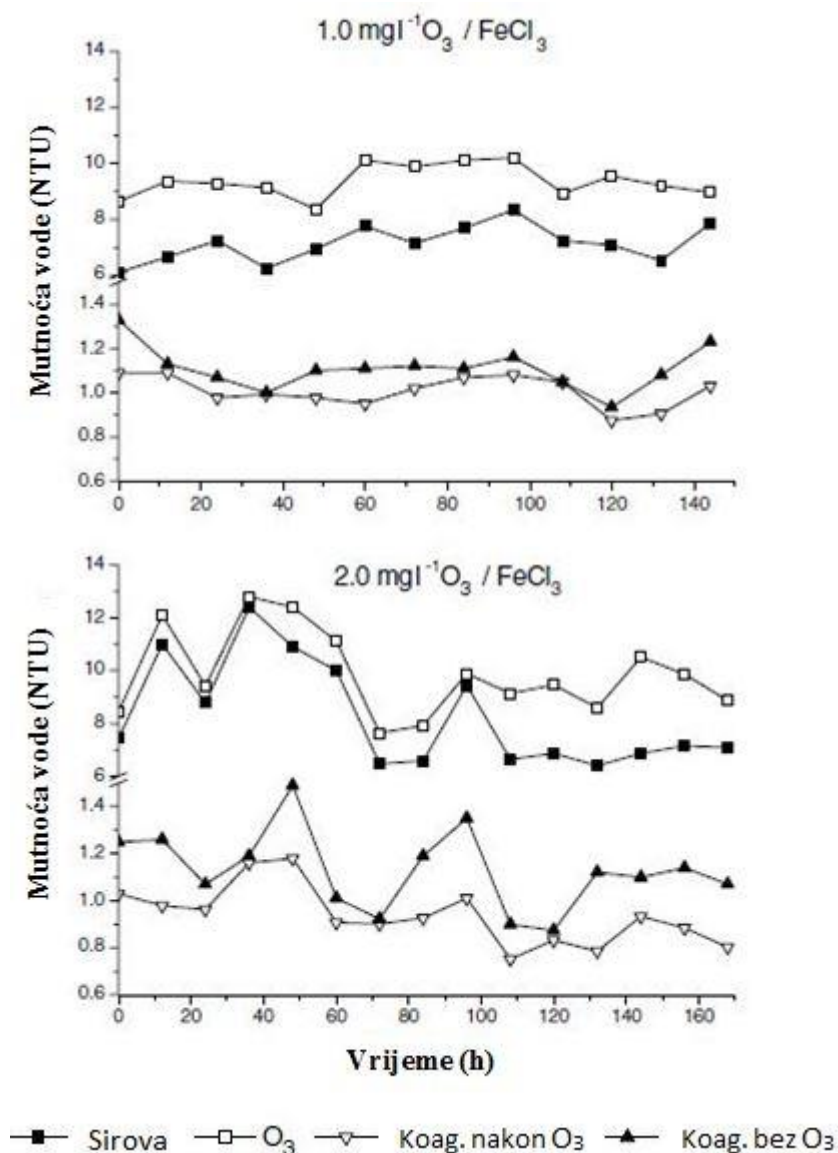
Kada se proces obrade vode sastoji od ozonizacije i biofiltracije, postiže se uklanjanje DOC-a od 40 do 50%, a potencijal stvaranja trihalometana smanjuje se za 70 do 80%. Biofiltracijom ozonizirane vode smanjuje se koncentracija aldehida u vodi za 62% [13].

2.2.3.2. Koagulacija ozonizirane vode

Razni su se sistemi predlagali za opisivanje efekta predozonizacije na naknadnu koagulaciju u vodi bogatoj NOM-om, ali nisu mogli detaljno opisati efekte bez uvođenja pretpostavki. Glavne se poteškoće mogu pripisati kompleksnosti ozonskih reakcija i samom sastavu prirodnih organskih tvari u vodi. Dokazano je da je uklanjanje UV_{254} u koagulaciji nakon predozonizacije veće u odnosu na slučaj bez ozona, jer se ozonizacijom smanjuje količina hidrofobne kiseline i hidrofilnih električnih frakcija u vodi, a povećava sadržaj slabe hidrofobne kiseline i neutralne frakcije [4].

Ozon povećava koncentraciju oksidiranih funkcionalnih grupa, kao što su karboksilne kiseline, što vodi do interakcije s kationima koagulanata ili kationima prirodno prisutnim u vodi, najčešće kalcijem. Rezultat je poboljšanje naknadne koagulacije i flokulacije. Ozon reducira organske dijelove čestica, smanjuje odbojne sile između čestica te dovodi do agregacije čestica i loma kemijskih veza organometalnih kompleksa, uzrokujući proizvodnju koagulanata. Za svaki sustav postoji optimalna doza ozona za predozonizaciju, iznad koje se korisnost predozonizacije smanjuje, a nakon toga ima čak i štetne posljedice za naknadnu koagulaciju i flokulaciju [11, 15].

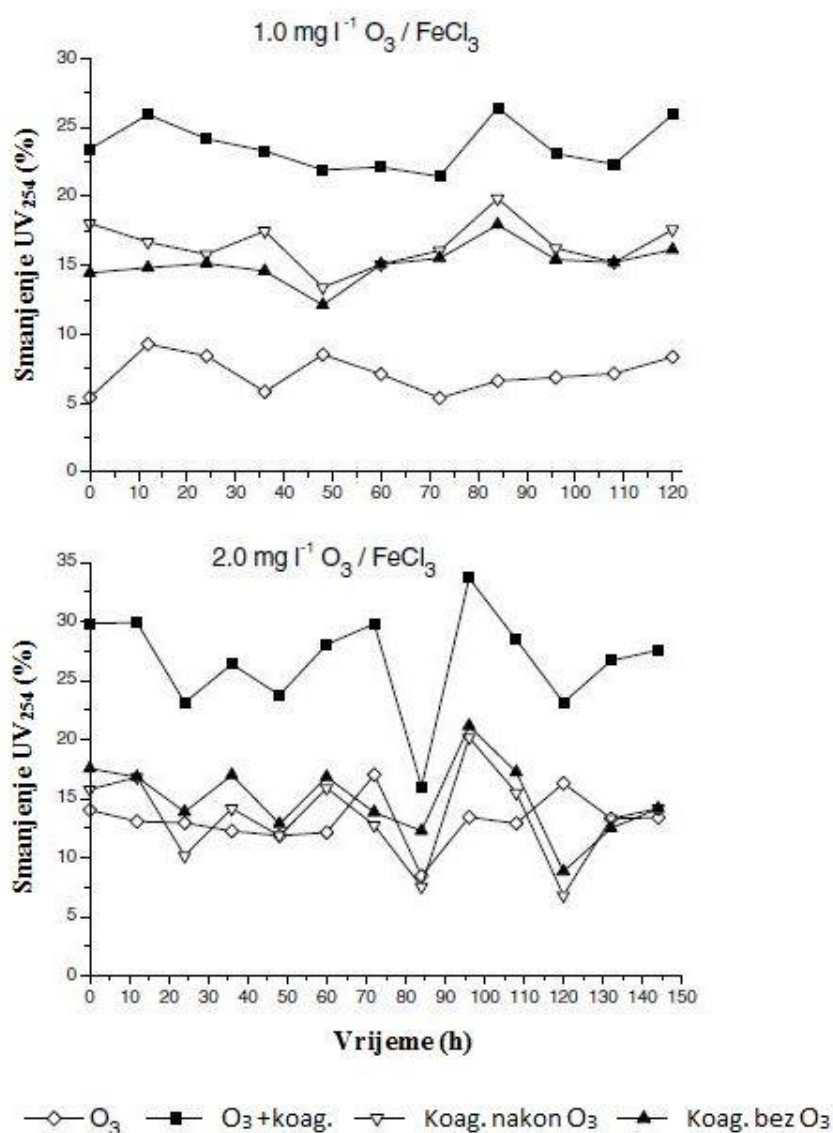
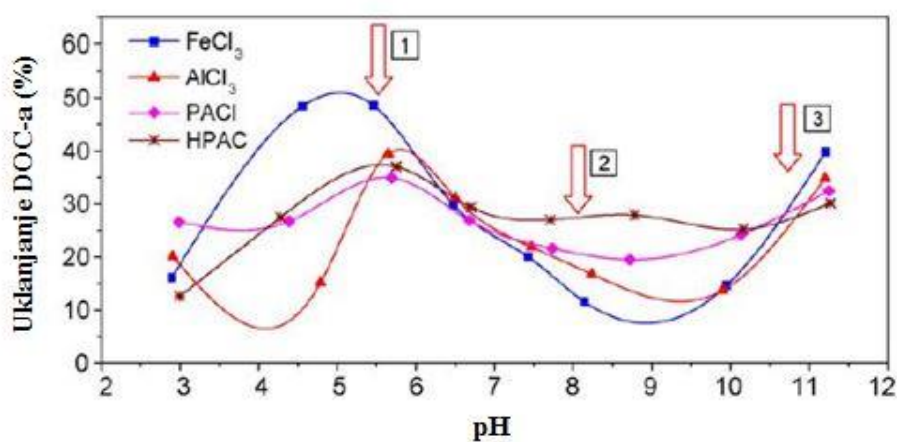
Koagulacija i flokulacija bitni su koraci u pripremi pitke vode jer odvajaju čestice i prirodne organske tvari prisutne u sirovoj vodi. Dokazano je da se najbolje uklanjanje prirodnih organskih tvari postiže u koagulaciji s željezo(III) kloridom pri pH vrijednosti vode od 5,0. Količina prirodnih organskih tvari koja se ovim postupkom uklanja je dvostruka pri pH 5,0 u odnosu na količinu prirodnih organskih tvari koja se može ukloniti koagulacijom pri prirodnoj pH vrijednosti vode [16]. Ako postupcima predozonizacije i biofiltracije prethodi koagulacija vode, može se postići uklanjanje DOC-a od 60 do 70% [13].



Slika 8. Utjecaj predozonizacije na mutnoću uz koagulant FeCl₃ [4]

Generalno, niske doze ozona su najefikasnije, a veće doze mogu dovesti do pogoršanja u naknadnoj koagulaciji. Optimalna ozonom inducirana koagulacija postiže se za vode koje imaju omjer tvrdoće i TOC-a veći od 25 mg CaCO₃/ mg C uz primjenu doza ozona od 0,4 do 0,8 mg O₃/ mg C [14].

Potencijal stvaranja trihalometana i halooctenih kiselina nakon koagulacije je niži kod vode kojoj je pH vrijednost snižena na 6,5 u odnosu na vodu s prirodnom pH vrijednosti. Također, stvaranje THM i HAA je smanjeno kada se voda ozonizira prije koagulacije. Predozonizacija i koagulacija uklanjaju boju, okus i miris kemikalija i NOM-a iz vode [9, 17].

Slika 9. Utjecaj predozonizacije na smanjenje UV₂₅₄ uz koagulant FeCl₃ [4]

Slika 10. Utjecaj pH na uklanjanje DOC-a uz razne koagulanate [16]

2.2.3.3. Utjecaj kalcijeve tvrdoće

Kalcij je ključni faktor u destabilizaciji čestica induciranih ozonom. Voda koja je bogata kalcijem poboljšava koagulaciju nakon ozonizacije vode. Koagulacija s povećanom kalcijevom tvrdoćom vode ispitana je pri koncentraciji CaCO_3 većoj od 100 mg/L jer je dokazano da niže vrijednosti ne utječu značajno na poboljšanje procesa [15].

Kalcij formira komplekse s funkcionalnim grupama koje sadrže kisik, kojih ima u izobilju nakon ozonizacije jer se stvaraju spojevi bogati kisikom, pa iz tog razloga pozitivno utječe na koagulaciju ozonizirane vode [15].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je ispitati učinak predozonizacije na uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz bunarske vode bogate huminskim tvarima. Kao priprema za pokus bilo je potrebno generirati osnovnu otopinu ozona, kojom se ozonizirala ispitna voda iz okolice Županje, i izmjeriti dobivenu koncentraciju ozona.

Eksperimentalni dio rada podijeljen je na tri glavne grupe pokusa:

1. Oksidacija bunarske vode primjenom različitih doza ozona na različitim pH vrijednostima, bez naknadne koagulacije;
2. Predozonizacija bunarske vode i naknadna koagulacija primjenom različitih doza željezovog klorida (FeCl_3) na različitim pH vrijednostima;
3. Ispitivanje utjecaja inicijalnog sadržaja kalcija, pri različitim pH vrijednostima, na uklanjanje DOC-a postupkom predozonizacije i naknadne koagulacije bunarske vode.

Nakon svake grupe pokusa, filtrirani uzorci vode su se analizirali na TOC analizatoru kako bi se dobio krajnji rezultat, a to je postotak smanjenja otopljenog organskog ugljika u uzorku bunarske vode.

Za potrebe eksperimentalnog dijela rada, ispitna sirova voda je prethodno analizirana u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje. U idućoj tablici (*Tablica 2*) prikazane su fizikalno-kemijske karakteristike sirove vode.

Iz prikazanih parametara kvalitete vode može se zaključiti da ispitnu vodu karakterizira visoki alkalitet, povišena koncentracija otopljenog organskog ugljika i prilično visoka vrijednost specifične UV apsorbancije na valnoj duljini od 254 nm (SUVA_{254}), što ukazuje da se prirodna organska tvar u vodi najvećim dijelom sastoji iz hidrofobnih huminskih tvari.

Tablica 2. Fizikalno-kemijske karakteristike bunarske vode, Županja

Parametar	Vrijednost	Mjerna jedinica
pH vrijednost	7,83	-
Temperatura	23,5	°C
m-alkalitet	380	mg/L CaCO ₃
Ukupna tvrdoća (UT)	7,55	°nj
Kalcijeva tvrdoća (CaT)	3,7	°nj
Električna vodljivost	0,697	mS/cm
Mutnoća	0,55	NTU
Ukupni organski ugljik (TOC)	4,03	mg/L
Otopljeni organski ugljik (DOC)	3,57	mg/L
Apsorbancija pri 254 nm	0,219	cm ⁻¹
SUVA pri 254 nm	6,14	L/(mg·m)

Mjerenje m-alkaliteta izvodilo se titriranjem 100 mL uzorka vode s 0,1 N HCl uz indikator metiloranž do promjene boje iz žute u crvenu. Utrošak 1 mL otopine 0,1 N HCl jednak je iznosu od 1 mval/L ili 50 mg/L CaCO₃.

Ukupna tvrdoća određivala se titriranjem 100 mL uzorka vode s otopinom kompleksal (M/56 EDTA). Prije titracije uzorku se dodaje jedna kompleksin tableta i 2 mL 10-postotne otopine NH₃. Titracija je završena kada dođe do promjene boje iz crvene u zelenu. Utrošak 1 mL otopine jednak je tvrdoći od 1 °nj.

Kalcijeva tvrdoća određivala se titriranjem 100 mL uzorka vode s otopinom kompleksal (M/56 EDTA). Prije titracije uzorku se dodaju 4 tablete NaOH i indikator mureksid. Titracija je završena kada dođe do promjene boje iz ružičaste u ljubičastu. Utrošak 1 mL otopine jednak je tvrdoći od 1 °nj.

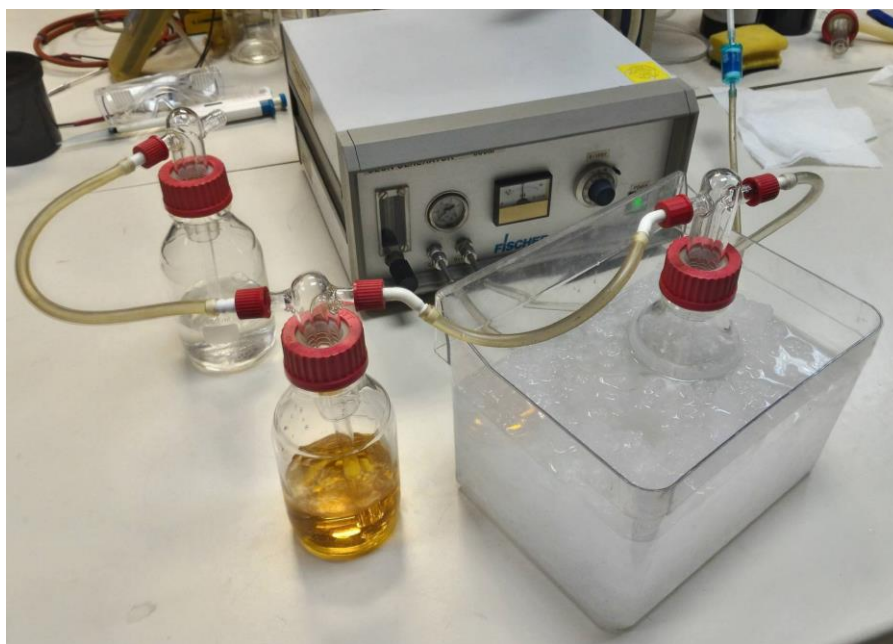
3.1. Eksperimentalni postav i oprema

Svi su se eksperimenti provodili u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sastavila se mjerna linija za generiranje ozona i koristila se sva potrebna oprema za dobivanje što boljih rezultata.

3.1.1. Postav mjerne linije za generiranje ozona

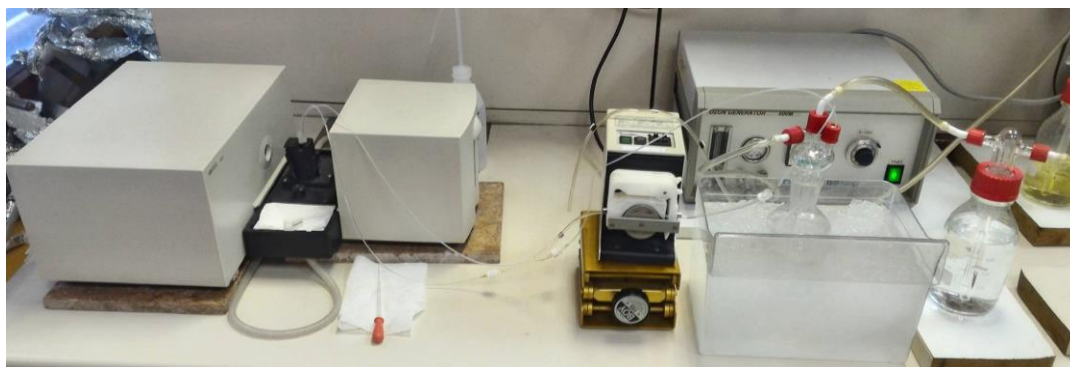
Za potrebe diplomskog rada, bilo je nužno generirati određenu količinu ozona i otopiti ga u ultračistoj vodi ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ pri 25°C , $< 5 \text{ ppb TOC}$). Za proizvodnju ozona korišten je Fischer technology 500M ozon generator, u koji je ulazila struja čistog suhog kisika, s protokom od 6 L/h i pretlakom $0,2 \text{ bar}$. Dobivena mješavina ozona i kisika uvodila se u bocu u kojoj se nalazila ultračista voda. Kako bi se povećala topljivost ozona u vodi, boca je bila uronjena u ledenu kupku temperature između 1 i 3°C .

Mjerna linija sastojala se od ozon generatora i tri Schott-Duranove boce povezane u seriju (Slika 11). U prvoj boci nalazila se 1 L ultračiste vode u kojoj se otapao ozon, dok su ostale dvije boce bile ispunjene sa 200 mL 2%-tne otopine kalijevog jodida (KI) radi redukcije viška ozona koji se nije otopio u ultračistoj vodi. Neotopljeni ozon oksidira jodid u molekularni jod (I_2) i zbog jodida u suvišku nastaje trijodidni anion (I_3^-) koji otopini daje žutu boju. Taj je proces nužan radi zaštite zdravlja djelatnika u laboratoriju.



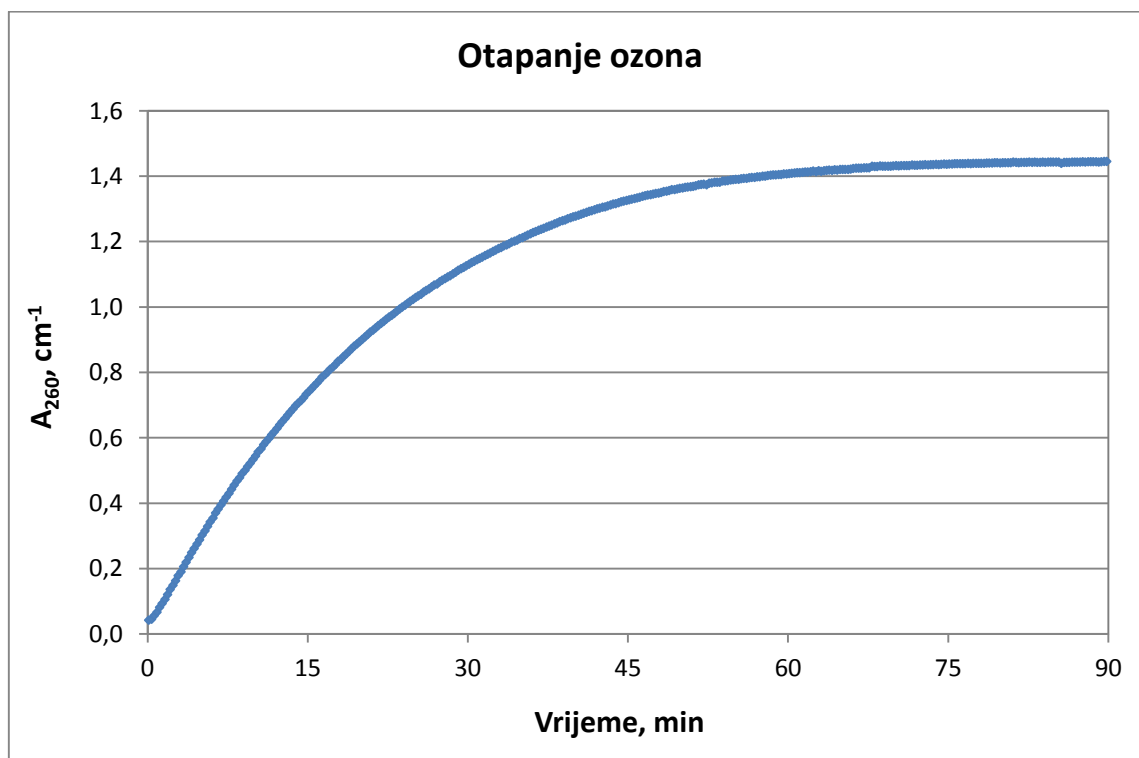
Slika 11. Mjerna linija za generaciju ozona

Radi utvrđivanja maksimalne količine ozona koja se može otopiti, mjerena je kinetika otapanja ozona na UV-Vis spektrofotometru svakih 15 sekundi u vremenskom periodu od 90 minuta (5400 s). Po završetku otapanja ozona i isključivanja napajanja generatora ozona praćena je i stabilnost koncentracije ozona u ultračistoj vodi.



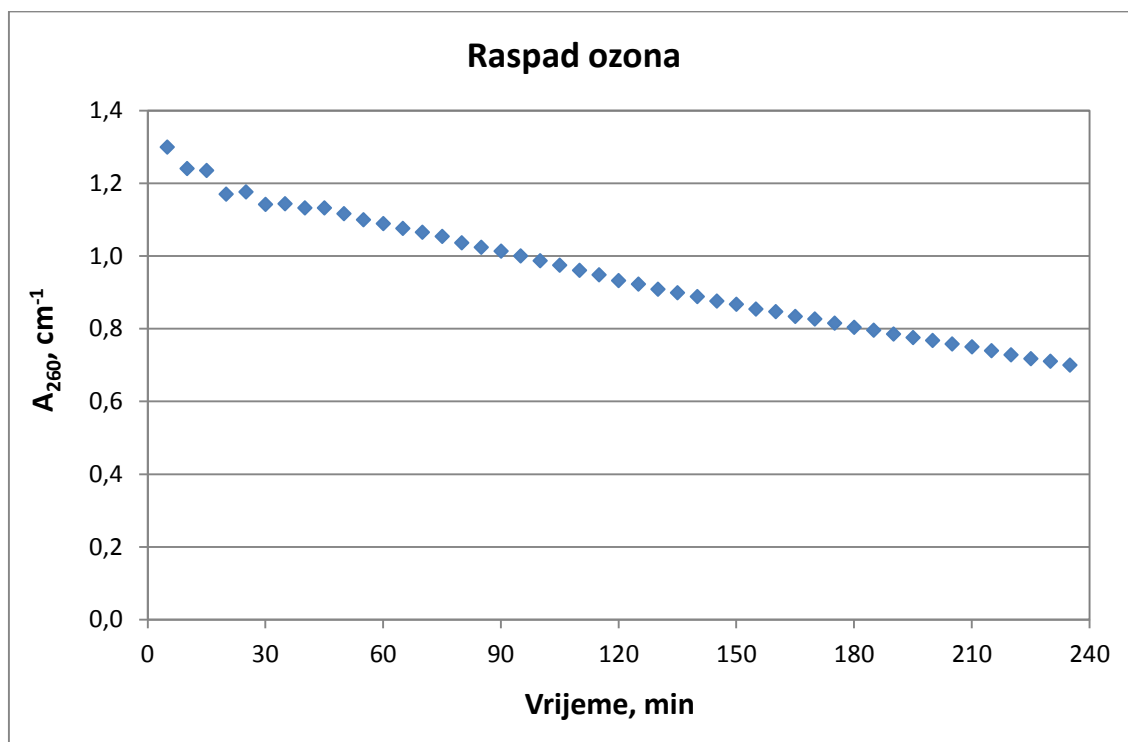
Slika 12. Mjerna linija za kinetiku otapanja ozona

Iz prikazanog dijagrama (*Slika 13*) može se zaključiti da se koncentracija otopljenog ozona praćena UV apsorbancijom pri 260 nm stabilizira na vrijednost od $1,4 \text{ cm}^{-1}$ nakon otprilike sat vremena od početka ozonizacije i da daljnja ozonizacija ne utječe na porast koncentracije.



Slika 13. Kinetika otapanja ozona u super čistoj vodi

U vremenskom periodu od 4 sata (240 min) nakon kraja ozonizacije mjerila se koncentracija ozona u otopini svakih 5 minuta (*Slika 14*).



Slika 14. Raspad ozona u ozoniziranoj vodi

Iz prikaza stabilnosti dobivene otopine, može se zaključiti da se ozon vrlo brzo raspada u vodi, stoga se svaki put prije početka pokusa generirala nova količina svježije ozonizirane vode.

Ozoniziranoj se vodi svaki put mjerila koncentracija pomoću spektrofotometra odmah nakon generiranja otopine na temelju koje je izračunat odgovarajući volumen ozonizirane vode potreban za primjenu željene doze ozona.

3.1.2. Odabir koncentracija i pH vrijednosti za glavne pokuse

Svi glavni pokusi izvodili su se pri tri različite inicijalne pH vrijednosti, koje su se podešavale dodavanjem kiseline ili lužine. Iz eksperimenata za potrebe diplomskog rada koji je izveden na istoj bunarskoj vodi [7], pokazalo se da koagulacija ima najbolji učinak na pH vrijednostima od 5,0 i 6,5 pa su te dvije vrijednost bile izabrane. Pokusi su se izvodili također na uzorcima bunarske vode bez korekcije pH vrijednosti (prirodna pH vrijednost vode).

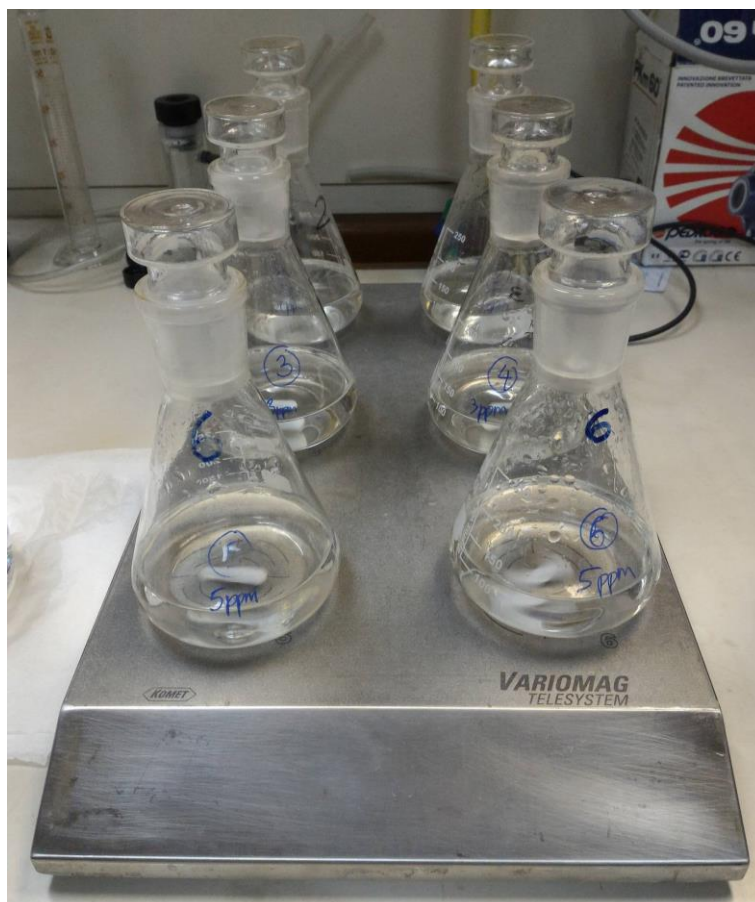


Slika 15. pH-metar Mettler Toledo

U svim grupama pokusa, na kraju svakog pokusa uzorci vode su se filtrirali kroz filter FilterBio MCE Membrane Filter promjera pora 0,45 μm uz pomoć vakuumske pumpe. Filter je prethodno ispran ultračistom vodom (3 pojedinačne filtracije po 300 mL) i uzorkom (30 – 100 mL ovisno o grupi pokusa). Nakon filtracije, uzorci su u duplikatu odlazili na analizu otopljenog organskog ugljika i mjerila im se pH vrijednost.

Koncentracije ozona za prvi glavni pokus – oksidacija bunarske vode bez naknadne koagulacije – odabrane su na temelju literature [14], gdje se ističe kako veća doza ozona od 5 mg/L nema pozitivan utjecaj na poboljšanje kvalitete vode. Pokus se izvodio primjenom tri

različite doze ozona u duplikatu, u tikvicama od 100 mL na magnetnoj miješalici sa 6 pozicija (Slika 16). Vrijeme miješanja bilo je 120 minuta.



Slika 16. Magnetna miješalica Thermo Scientific Variomag Telesystem

Odabrane koncentracije ozona za svaku poziciju (od 1 do 6) prikazane su u *tablici 3*.

Tablica 3. Odabrane koncentracije ozona za prvi glavni pokus

Pozicija br.	Koncentracija ozona	pH vrijednost
1	1 mg/L	5,0 6,5 7,8
2		
3	3 mg/L	
4		
5	5 mg/L	
6		

Za drugi glavni pokus – predozonizacija bunarske vode s naknadnom koagulacijom – izabrane doze ozona kretale su se u rasponu od 0,4 do 0,8 mg O₃/mg DOC, kao što je navedeno u literaturi [14]. Doze koagulant FeCl₃ izabrane su u skladu s rezultatima prikazanim u diplomskom radu [7] u kojem je na istoj ispitnoj vodi provedeno optimiranje modificirane koagulacije pomoću faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine. Sljedeća tablica prikazuje izabrane doze koagulant i ozona za određene pH vrijednosti vode (Tablica 4).

Tablica 4. Doze koagulant i ozona za drugi glavni pokus

Doza koagulant FeCl₃ (mg/L)	Koncentracija ozona (mg/L)	Specifična doza ozona (mg O₃/mg DOC)	pH vrijednost
20	1,4	0,4	5,0
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
35	1,4	0,4	5,0
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
50	1,4	0,4	5,0
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
50	1,4	0,4	6,5
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
50	1,4	0,4	7,8
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
65	1,4	0,4	6,5
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
80	1,4	0,4	6,5
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
80	1,4	0,4	7,8
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	
100	1,4	0,4	7,8
	2,1	0,6	
	2,8	0,8	

Bunarska voda se prvo predozonizirala i miješala na magnetnoj miješalici 60 min kako bi se ozon razgradio i oksidirao sve štetne spojeve. Zatim se u posudama od 2 L vodi podešavao pH pomoću klorovodične kiseline (HCl) i natrijeve lužine (NaOH) uz kontrolu pomoću pH-metra. Posude su se nakon toga postavljale u Aqualytic Floc Tester, uređaj za koagulaciju i flokulaciju s 4 miješalice kojima se može regulirati brzina vrtnje (*Slika 17*). Po dodavanju koagulanata u posude, uređaj se uključivao i pokrenulo bi se miješanje kao što je opisano u *tablici 5*.

Tablica 5. Odabrane brzine i vremena miješanja za koagulaciju

Brzina miješanja (min^{-1})	Vrijeme miješanja
130	60 s
30	30 min
0 (sedimentacija)	30 min



Slika 17. Aqualytic Floc Tester

Treći glavni pokus odvijao se na isti način kao i drugi glavni pokus, uz prethodno povećanje kalcijeve tvrdoće vode. Pritom su se izabrale doze ozona i koagulanata primjenom kojih se u drugom glavnom pokusu za određenu pH vrijednost postiglo najbolje uklanjanje DOC-a.

Inicijalna koncentracija kalcija u ispitnoj vodi povećala se dodavanjem određene količine kalcijevog klorida (CaCl_2) tako da kalcijeva tvrdoća u vodi bude najmanje 100 mg/L kao CaCO_3 . U literaturi se može pronaći da niža koncentracija kalcija od 100 mg/L CaCO_3 nema značajan utjecaj na dodatno uklanjanje DOC-a [15].

Odabrane doze ozona i željezovog klorida, inicijalne koncentracije kalcija i odabrane pH vrijednosti prikazane su u *tablici 6*.

Tablica 6. Odabrane koncentracije za treći glavni pokus

pH vrijednost	Doza koagulanta FeCl_3 (mg/L)	Koncentracija ozona (mg/L)	Kalcijeva tvrdoća (mg/L CaCO_3)
5,0	35	2,1	100
			150
6,5	80	2,1	200
			300

3.1.3. Mjerenje UV apsorbancije

Za mjerenje UV apsorbancije koristio se UV-Vis spektrofotometar Hewlett Packard, model 8453 (*Slika 18*). Uređaj je specijaliziran za analizu spektra elektromagnetskog zračenja propuštanjem zraka različitih valnih duljina kroz uzorak.

Uzorci se smještaju u kvarcnu kivetu s planparalelnim staklima širine 1 cm. Prvo se izmjeri apsorbancija ultračiste vode, koja predstavlja "nulu", pa onda apsorbancija uzorka. Kako u super čistoj vodi nema otopljenih ni suspendiranih tvari, njezina je apsorbancija jednaka nuli, pa se ona koristi kao referenca za ostale uzorke. Svjetiljka koja se nalazi u uređaju propušta UV zrake kroz kvarcno staklo te se određuje apsorpcija svjetlosti zbog postojanja određenih tvari u uzorku.

Ovim se uređajem mjerila apsorbancija ozonizirane vode pri valnoj duljini od 260 nm, kako bi se naknadno mogla odrediti doza ozona potrebna za pokuse.



Slika 18. HP spektrofotometar, model 8453

3.1.4. Mjerenje ukupnog i otopljenog organskog ugljika

Shimadzu TOC analizator (*Slika 19*) služi za mjerenje koncentracije ugljika u vodi. Uređaj uzima male količine uzorka i spaljuje ih u peći na 680 °C gdje isparavaju i prolaze kroz infracrveni detektor koji mjeri nastale količine ugljikovog dioksida. Korištenjem računalnih programa i konverzija dobiju se rezultati otopljenog organskog ugljika preko NPOC metode (engl. *Non-Purgeable Organic Carbon*) kojom se anorganski ugljik odvađa od organskog, a uzorak se propuhuje kemijski čistim zrakom kako bi se POC uklonio i ostao samo onaj ugljik koji nije moguće propuhati (DOC).



Slika 19. Shimadzu TOC-V CPH analizator

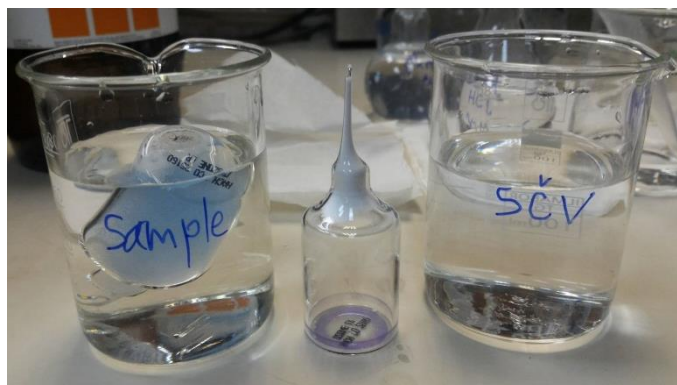
3.1.5. Mjerenje reziduala ozona

Budući da je ozon štetan za zdravlje, bilo je nužno izmjeriti postoje li njegovi tragovi nakon obrade vode koju smo ozonizirali s najvećom koncentracijom ozona. Pomoću HACH spektrofotometra (Slika 20) izmjeren je rezidual ozona indigo metodom AccuVac ampulama.



Slika 20. HACH DR/4000U spektrofotometar

Mjerenje započinje tako da se na uređaju odabere odgovarajući program. Valna duljina zraka koju koristi uređaj u ovoj metodi iznosi 600 nm. Prva se AccuVac ampula ispuni uzorkom, pozicionira u uređaju i odredi nula. Nakon toga se prva ampula zamijeni drugom u kojoj se nalazi ultračista voda. Na ekranu se prikazuje koncentracija ozona iz uzorka izmjerena u mg/L. Mjerenjem predmetne vode s inicijalnom koncentracijom ozona od 5 mg/L, nakon 120 minuta miješanja na magnetnoj miješalici, utvrđeno je da u uzorku nema reziduala ozona.



Slika 21. AccuVac ampule s uzorkom i ultračistom vodom

3.2. Materijali i metode

Za provođenje glavnih pokusa trebale su se odraditi određene pripreme i razviti pojedine metode mjerenja koje su prikazane u nastavku.

3.2.1. Priprema ispitne vode

Bunarska voda iz okolice Županje, koja se koristila za ovaj rad, dostavljena je na FSB u zatvorenom spremniku od 1000 L i spremljena u zgradi Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo. Iz tog se spremnika voda pretakala u manje spremnike od 10 i 25 L pomoću peristaltičke pumpe, koja je prije pretakanja miješala vodu barem 60 minuta kako bi se osigurala jednolike karakteristike vode u svim spremnicima.

Nakon pretakanja spremnici su se nosili u prostor laboratorija da bi se voda temperirala i postigla temperaturu od 24 °C, što je bila i temperatura u laboratoriju tokom izvođenja svih pokusa.

3.2.2. Metode mjerenja ozona

Postoje razne metode za mjerenje ozona u vodi. U ovom radu koristile su se dvije metode: metoda UV apsorbancije i jodometrijska metoda. Kako je metoda UV apsorbancije puno jednostavnija i zahtjeva manje utroška vremena, ona se koristila u svim glavnim pokusima. Jodometrijska metoda poslužila je za provjeru metode UV apsorbancije, a razlika u dobivenim vrijednostima koncentracije ozona kretala se između 10 i 15%.

3.2.2.1. Metoda UV apsorbancije

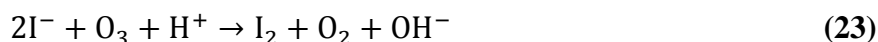
Koncentracija ozona u ozoniziranoj vodi određivala iz Lambert-Beerovog zakona apsorpcije mjerenjem njezine apsorbancije na UV-Vis spektrofotometru pri valnoj duljini od 260 nm. Literaturna vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta ozona pri toj valnoj duljini iznosi: $\varepsilon = 3000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [14]. Uz podatak da širina kvarcne kivete iznosi $d = 1 \text{ cm}$, a molarna masa ozona $M(O_3) = 48 \text{ g/mol}$, koncentracija se računa prema izrazu (22):

$$c(O_3) = \frac{A_{260}}{\varepsilon \cdot d} \cdot M(O_3) \quad (22)$$

3.2.2.2. Jodometrijska metoda

Koncentracija ozona u vodi može se također odrediti jodometrijskom metodom pomoću kalijevog jodida (KI). Ozon se tijekom generiranja odvodio u bocu ispunjenu s 200 mL dvo-postotne vodene otopine kalijevog jodida, što je dovoljno da jodid u otopini bude u suvišku.

Ozon oksidira jodid u molekulski jod prema sljedećoj kemijskoj reakciji (23):



Kada molekulski jod u vodi reagira s jodidom tvori trijodidni anion I_3^- koji oboji otopinu u žuto. Ukupni se volumen otopine zakiseli dodavanjem 5 mL 25-postotne sulfatne kiseline (H_2SO_4) i titrira vodenom otopinom natrijevog tiosulfata (0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), uz škrobni indikator, do potpunog gubitka boje. Reakcija se prikazuje kako slijedi (24):



Iz jednadžbi (23) i (24) možemo zaključiti da jedan mol ozona oksidira 2 mola jodida u jedan mol molekuskog joda koji troši 2 mola natrijevog tiosulfata da bi se reducirao u jodid. Zato vrijedi iduća relacija (25):

$$1 \text{ mL } 0,1 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05 \text{ mmol } \text{O}_3 = 2,4 \text{ mg } \text{O}_3 \quad (25)$$

Iz relacije se zaključuje da svakom utrošenom mililitru 0,1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovaraju 2,4 mg ozona. Na taj se način može odrediti koncentracija ozona u ozoniziranoj vodi.

3.2.3. Izračun potrebne količine ozona

Neophodan podatak za početak svakog pokusa bila je količina ozonizirane vode koja je potrebna da bi se postigla određena doza ozona u ispitnoj vodi, a ovisila je o njegovoj koncentraciji u ozoniziranoj vodi i o ukupnom volumenu ispitne vode koju treba ozonizirati.

Potrebno je napomenuti da se ukupni volumen ispitne vode sastojao od volumena županjske vode i volumena ozonizirane vode (26):

$$V_{uk} = V_{zv} + V(\text{O}_3) \quad (26)$$

Koncentracija ozona jednaka je omjeru mase ozona i volumena ozonizirane vode (27):

$$c(O_3) = \frac{m(O_3)}{V(O_3)} \quad (27)$$

Ukupna doza ozona u ispitnoj vodi jednaka omjeru mase ozona i ukupnog volumena ispitne vode (28):

$$\gamma(O_3) = \frac{m(O_3)}{V_{uk}} \quad (28)$$

Budući da su poznate vrijednosti koncentracije i doze ozona te ukupnog volumena ispitne vode, iz jednadžbi (27) i (28) slijedi izraz za potrebni volumen ozonizirane vode (29):

$$\gamma(O_3) = \frac{m(O_3)}{V_{uk}} = \frac{c(O_3) \cdot V(O_3)}{V_{uk}} \Rightarrow V(O_3) = \frac{V_{uk} \cdot \gamma(O_3)}{c(O_3)} \quad (29)$$

Također može se izračunati specifična doza ozona u ukupnom volumenu ispitne vode (30):

$$\gamma(O_3/DOC) = \frac{m(O_3)}{DOC \cdot V_{uk}} \quad (30)$$

Taj se postupak određivanja volumenske količine ozona ponavljao svaki radni dan prije početka pokusa jer je koncentracija ozona u ozoniziranoj vodi bila svaki put drugačija.

3.2.4. Priprema otopine koagulanta

U postupcima koagulacije koristila se vodena otopina željezo(III) klorida ($FeCl_3$) koja se prethodno razrjeđivala u ultračistoj vodi. U laboratoriju je bila na raspolaganju 40-postotna osnovna otopina željezovog(III) klorida. Da bi se odredio njezin točan maseni udio u otopini vagalo se 10 mL otopine na Mettler Toledo AG204 analitičkoj vagi. Vrijednost gustoće računala se kao srednja vrijednost dvaju mjerenja (Tablica 7), (31).

Tablica 7. Određivanje koncentracije otopine $FeCl_3$

Mjerenje br.	Masa (g)	Gustoća (g/cm ³)
1	14,0317	1,40317
2	14,0955	1,40955

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} = 1,40636 \text{ g/cm}^3 \quad (31)$$

Masena koncentracija željezovog(III) klorida u osnovnoj otopini računala se pomoću priručnika Handbook of Chemistry and Physics, gdje su se očitale gustoće za višu i nižu koncentraciju otopine: $\rho(36\%) = 1,3654 \text{ g/cm}^3$; $\rho(40\%) = 1,4176 \text{ g/cm}^3$.

Linearnom interpolacijom između te dvije vrijednosti izračunata je prava vrijednost masene koncentracije željezovog(III) klorida za naš slučaj (32):

$$x(\%) = 36 \% + \left(\frac{40 - 36}{1,4176 - 1,3654} \right) \cdot (1,40636 - 1,3654) = 39,14 \% \quad (32)$$

Nakon određivanja masene koncentracije pripremala se razrijeđena radna otopina takve koncentracije da 5 mL dozirano na 2 L uzorka vode daje koncentraciju od 50 mg/L FeCl_3 . Koncentracija se računala iz sljedeće jednadžbe (33):

$$\gamma_{\text{FeCl}_3, \text{razr}} = \gamma_{\text{FeCl}_3, \text{uz}} \cdot \frac{V_{\text{uz}}}{V_{\text{FeCl}_3, \text{razr}}} = 50 \cdot \frac{2000}{5} = 20 \text{ mg/mL} \quad (33)$$



Slika 22. Radna otopina FeCl_3

Na kraju se izračunalo koliko mL osnovne otopine koncentracije 39,14 % treba dodati u volumetrijsku tikvicu od 100 mL (A klasa) za pripremu 100 mL radne otopine željezovog(III) klorida koncentracije 20 mg/mL (34, 35):

$$\gamma_{FeCl_3,osn} = x \cdot \bar{\rho} = 0,3914 \cdot 1,40636 = 550,45 \text{ mg/mL} \quad (34)$$

$$V_{FeCl_3,osn} = V_{FeCl_3,rad} \cdot \frac{\gamma_{FeCl_3,razr}}{\gamma_{FeCl_3,osn}} = 100 \cdot \frac{20}{550,45} = 3,633 \text{ mL} \quad (35)$$

Nakon dodavanja 3,633 mL osnovne otopine $FeCl_3$, volumetrijska tikvica od 100 mL nadopunjuje se ultračistom vodom do oznake.

U sljedećoj tablici prikazane su doze radne otopine koagulanta na 2 L uzorka vode koje su se koristile u pokusima (Tablica 8):

Tablica 8. Doze radne otopine $FeCl_3$ za koagulaciju

Koncentracija radne otopine	Koncentracija u uzorku (mg/L)	Potrebna doza radne otopine (mL)
20 mg/mL	20	2
	35	3,5
	50	5
	65	6,5
	80	8
	100	10

3.2.5. Priprema kiseline i lužine

U većini pokusa prije postupka koagulacije trebalo je zakiseliti uzorke vode jer su pH vrijednosti potrebne za pokuse bile niže od prirodnog pH vode. Kao sredstvo zakiseljavanja vode korištena je otopina klorovodične kiseline (HCl).

Za pripremu 100 mL radne otopine koncentracije 1,0 M HCl dodaje se u volumetrijsku tikvicu od 100 mL (klasa A) točno 8,33 mL 37-postotne koncentrirane otopine HCl i nadopunjuje tikvicu ultračistom vodom do oznake.

U slučaju potrebe za povećanjem pH vrijednosti uzorka koristila se natrijeva lužina molarne koncentracije 0,1 M NaOH prethodno pripremljena u laboratoriju.

3.2.6. Povećavanje kalcijeve tvrdoće

Kalcijeva tvrdoća uzorka vode povećavala se dodavanjem kalcijevog klorida (CaCl_2) u prahu. Kako je na početku pokusa izmjerena kalcijeva tvrdoća ispitne vode, trebalo je izračunati masu kalcijevog klorida koju treba dodati da bi se postigla određena koncentracija kalcijeve tvrdoće iskazana u mg/L kao CaCO_3 .

Kalcijeva tvrdoća ispitne vode iznosila je: $3,7^\circ\text{nj} = 66,07 \text{ mg/L CaCO}_3 = 1,32 \text{ mval/L}$. Za prvi uzorak računala se koncentracija kalcija kao CaCl_2 koju je potrebno dodati da bi se postigla kalcijeva tvrdoća od 100 mg/L CaCO_3 što odgovara 2 mval/L .

U proračunu se za izračun ekvivalentne težine koristila molarna masa kalcijevog klorida $M(\text{CaCl}_2) = 110,984 \text{ g/mol}$ i oksidacijski broj iona $Z = 2$ (36-38):

$$\Delta\text{CaT} = \text{CaT}_{uz} - \text{CaT}_{pr} = 2 \cdot 1,32 = 0,68 \text{ mval/L} \quad (36)$$

$$E_t(\text{CaCl}_2) = \frac{M(\text{CaCl}_2)}{Z} = \frac{110,984}{2} = 55,492 \text{ mg/mval} \quad (37)$$

$$c(\text{CaCl}_2) = \Delta\text{CaT} \cdot E_t(\text{CaCl}_2) = 0,68 \cdot 55,492 = 37,73 \text{ mg/L} \quad (38)$$

Proizvođač kalcijevog klorida garantira 97-postotnu čistoću kemikalije, pa je konačna količina CaCl_2 da bi se postigla kalcijeva tvrdoća od 100 mg/L CaCO_3 (39):

$$c_{kon}(\text{CaCl}_2) = \frac{c(\text{CaCl}_2)}{0,97} = 38,9 \text{ mg/L} \quad (39)$$

Na isti su se način računale i koncentracije CaCl_2 za ostale slučajeve za volumen uzorka od 2,2 L od kojih se 200 mL odvajalo za provjeru kalcijeve tvrdoće titracijom.

Potrebne koncentracije i mase kalcijevog klorida za pokus prikazane su u sljedećoj tablici (Tablica 9):

Tablica 9. Koncentracije i mase CaCl_2 za povećavanje kalcijeve tvrdoće

Kalcijeva tvrdoća (mg/L CaCO_3)	Kalcijeva tvrdoća (mval/L)	Koncentracija CaCl_2 (mg/L)	Masa CaCl_2 (mg)
100	2	38,9	85,6
150	3	96,0	211,2
200	4	153,2	337,1
300	6	267,7	588,9

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati prvog glavnog pokusa

Prvim glavnim pokusom nastojao se istražiti utjecaj oksidacije vode na uklanjanje otopljenog organskog ugljika primjenom nekoliko doza ozona. Po završetku pokusa (120 min), dobiveni su sljedeći rezultati (*Tablica 10*):

Tablica 10. Rezultati prvog glavnog pokusa

Početna pH vrijednost	Koncentracija ozona u uzorku (mg/L)	pH vrijednost na kraju pokusa	Apsorbancija na 254 nm (cm^{-1})	Uklanjanje DOC-a (%)
5,0	1	5,80	0,203	0
5,0	3	5,83	0,179	0
5,0	5	5,72	0,131	5,5
6,5	1	7,16	0,190	0
6,5	3	7,15	0,163	3,2
6,5	5	7,17	0,137	6,3
7,8	1	8,07	0,186	0
7,8	3	8,06	0,160	0
7,8	5	8,04	0,125	0

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se pH vrijednost uzorka povećava nakon dodavanja ozona i da UV apsorbancija na 254 nm značajno pada porastom koncentracije ozona u vodi. Međutim, samo se manji dio DOC-a (maksimalno 7%) može ukloniti isključivo postupkom ozonizacije vode.

Kao što je napomenuto u teorijskom dijelu rada, takav je rezultat bio očekivan jer se ozonizacijom vode bogate huminskim tvarima ne može postići značajno uklanjanje DOC-a. Međutim, dolazi do fragmentacije molekula NOM-a, što se može primijetiti iz pada UV

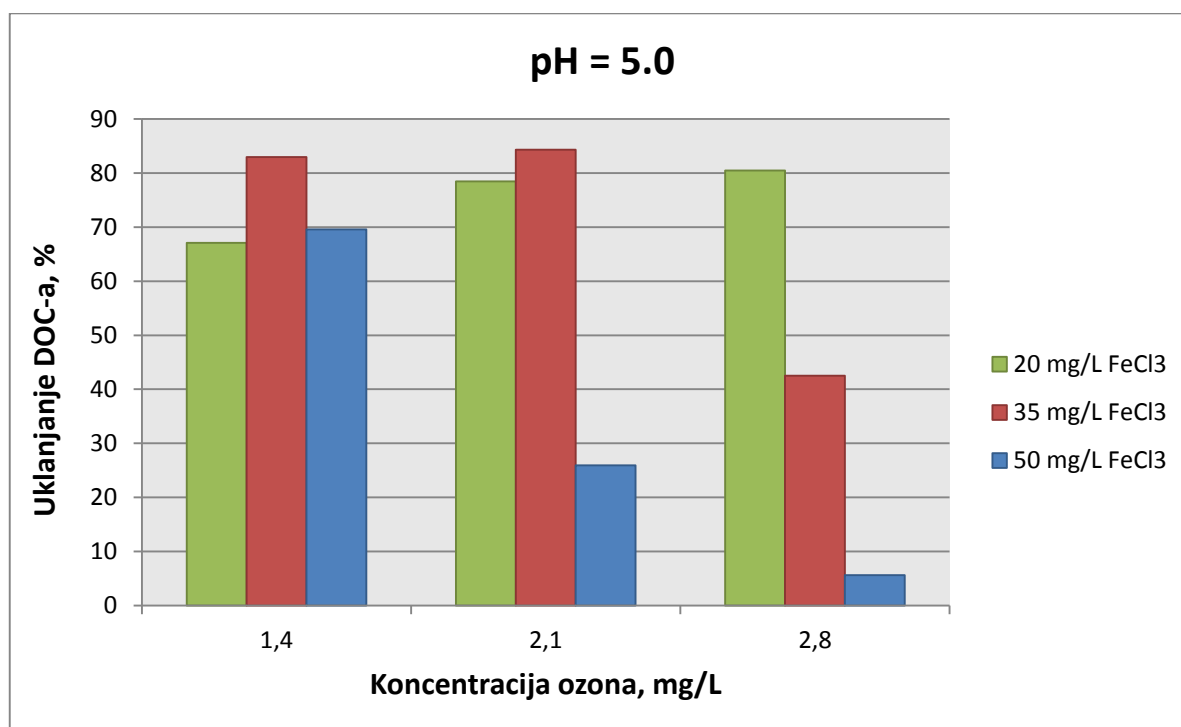
apsorbancije na 254 nm. Promjenom strukture prirodne organske tvari, ozonizacija poboljšava postupak uklanjanja DOC-a u naknadnoj koagulaciji vode, što je prikazano u drugom glavnom pokusu.

4.2. Rezultati drugog glavnog pokusa

U drugom glavnom pokusu ispitivao se učinak predozonizacije na naknadnu koagulaciju s tri različite doze ozona, na tri različite pH vrijednosti.

4.2.1. Rezultati pokusa pri pH 5,0

Dijagramski prikaz preliminarnih rezultata za grupu pokusa pri pH vrijednosti od 5,0 prikazan je na slici 23.



Slika 23. Rezultati za grupu pokusa pri pH 5,0

Za svaku koncentraciju ozona u uzorku mjerila se specifična doza ozona te pH vrijednost na kraju pokusa (zbog smanjenja pH nakon koagulacije). Te su vrijednosti prikazane u sljedećim tablicama (Tablica 11 i 12):

Tablica 11. Specifična doza ozona u uzorku (pH = 5,0)

Koncentracija ozona (mg/L)	Specifična doza ozona (mg O ₃ / mg DOC)
1,4	0,36
2,1	0,56
2,8	0,79

Tablica 12. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa (pH = 5,0)

Koncentracija koagulanta FeCl ₃ (mg/L)	pH vrijednost nakon pokusa
20	3,80
35	3,65
50	3,50

Rezultati prikazuju jako visoki postotak uklanjanja DOC-a za sva tri slučaja nakon koagulacije, pogotovo za niže doze željezovog(III) klorida. Usporedbe radi, diplomski rad koji se provodio na istoj ispitnoj vodi, prikazao je 67%-tno uklanjanje otopljenog organskog ugljika u koagulaciji sa 30 mg/L FeCl₃ pri pH 5,0 bez predozonizacije [7]. U ovom slučaju, pri istoj pH vrijednosti i dozi FeCl₃ od 20 mg/L, uklanjanje DOC-a doseglo je vrijednost od 80% zbog predozonizacije vode.

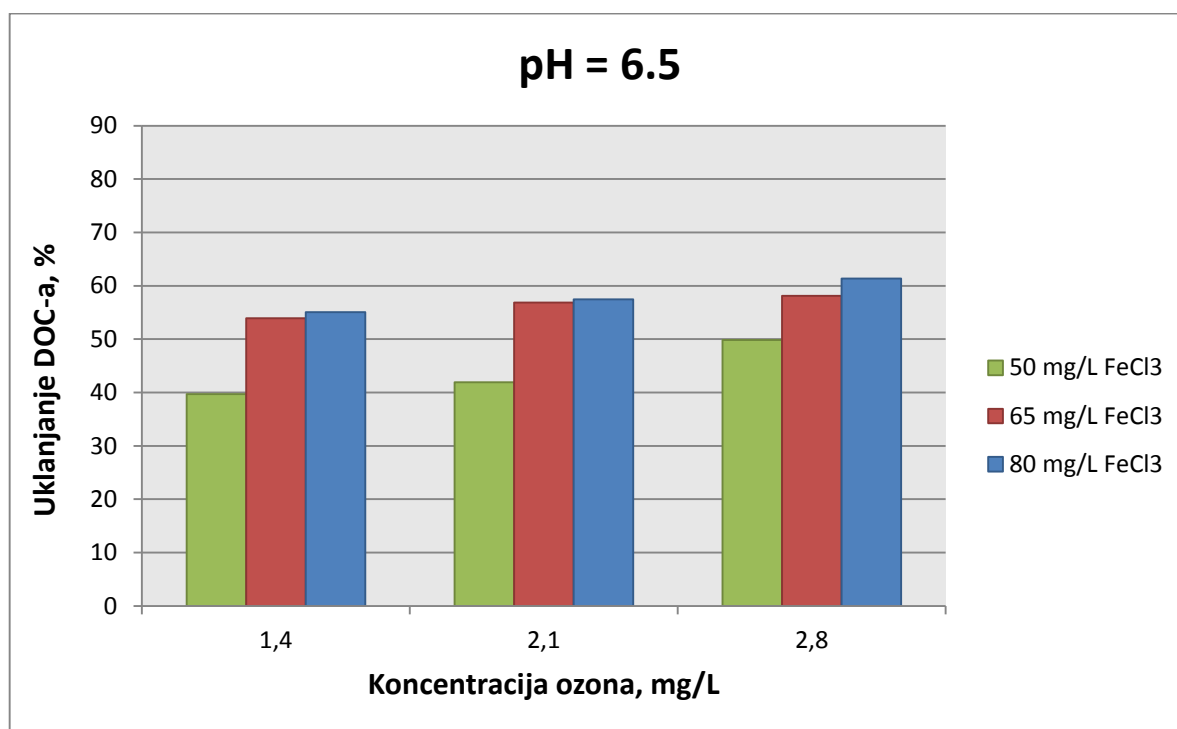
Specifične doze ozona po DOC-u računale su se po stvarnom volumenu županske vode nakon dodavanja ozona i približne su dozama koje su preporučene u literaturi, što je opisano u teorijskom dijelu rada. Može se primijetiti da pH vrijednost nakon koagulacije pada s povećanjem koncentracije koagulanta u uzorku vode.

Iako su postignuti laboratorijski rezultati uklanjanja DOC-a jako dobri, vrlo niska pH vrijednost na kraju pokusa (od 3,5 do 3,8) može uzrokovati koroziju u distribucijskom sustavu. Takva se voda ne može koristiti za piće jer joj je pH vrijednost niža od 6,5, što je donja granica pH vrijednosti za pitku vodu propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/13).

Kako bi se izbjegli problemi korozije i kako bi omogućili pitkost vode bilo bi potrebno dodati veliku količinu lužine, što nije tehnološki ni ekonomski isplativo za cjelokupni proces.

4.2.2. Rezultati pokusa pri pH 6,5

Dijagramski prikaz preliminarnih rezultata za grupu pokusa pri pH vrijednosti od 6,5 prikazan je na slici 24.



Slika 24. Rezultati za grupu pokusa pri pH 6,5

Specifična doza ozona te pH vrijednost na kraju pokusa (zbog smanjenja pH nakon koagulacije) prikazane su u sljedećim tablicama (Tablica 13 i 14):

Tablica 13. Specifična doza ozona u uzorku (pH = 6,5)

Koncentracija ozona (mg/L)	Specifična doza ozona (mg O ₃ / mg DOC)
1,4	0,36
2,1	0,57
2,8	0,80

Tablica 14. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa (pH = 6,5)

Koncentracija koagulanta FeCl ₃ (mg/L)	pH vrijednost nakon pokusa
50	6,30
65	6,25
80	6,15

Učinkovitost predozonizacije na uklanjanje DOC-a smanjena je u odnosu na prethodni slučaj i povećana je doza željezovog(III) klorida zbog većeg potencijala stvaranja flokula i taloženja čestica pri pH vrijednosti od 6,5 u odnosu na pH od 5,0.

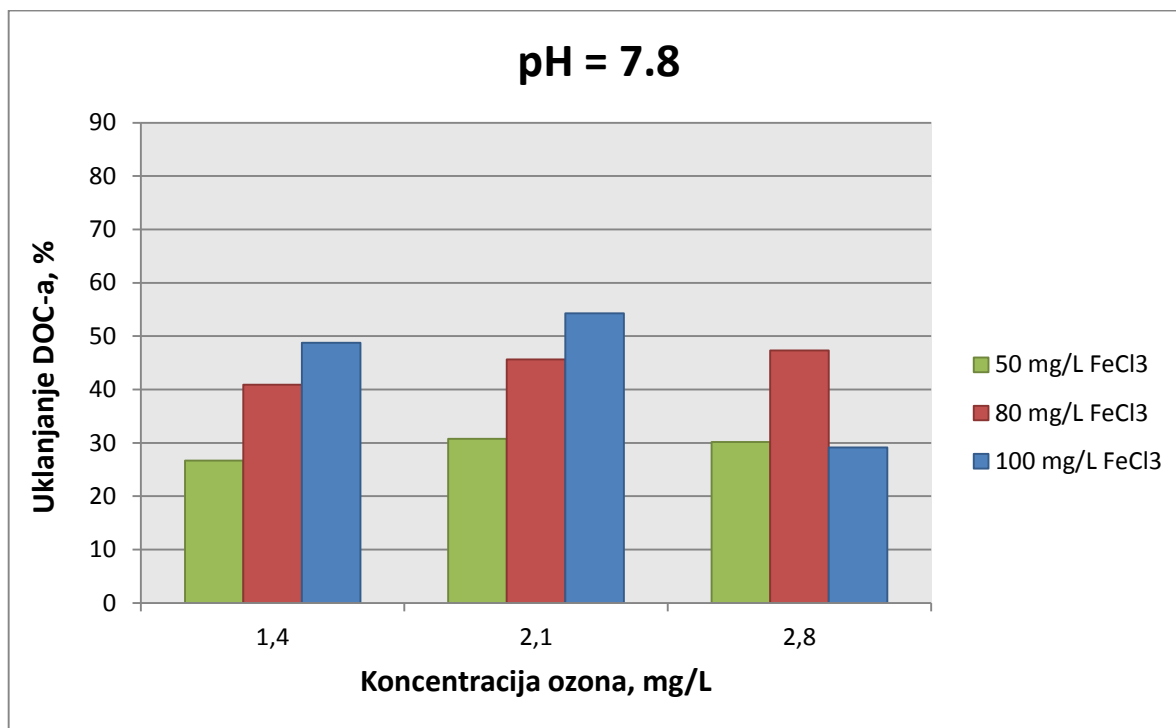
U diplomskom radu u kojem su se pokusi provodili na istoj ispitnoj vodi, dobiveno je 14% uklanjanja otopljenog organskog ugljika u koagulaciji s 50 mg/L FeCl₃ pri pH 6,5 bez predozonizacije [7]. U ovom slučaju, s predozonacijom vode, pri istoj pH vrijednosti i za istu dozu koagulanta, ostvareno uklanjanje DOC-a doseglo je vrijednost od 40%.

U pokusu s dozom koagulanta od 80 mg/L uklanjanje DOC-a doseže respektabilnu vrijednost od 60%, a pH vrijednost nakon pokusa puno je bliža donjoj granici pH za pitke vode, pa bi se takav proces uklanjanja DOC-a puno više isplatio u odnosu na isti proces pri pH 5,0.

Potrebno je napomenuti da su sva mjerenja i rezultati preliminarni i da su potrebna dodatna mjerenja kako bi se sa sigurnošću mogli koristiti dobivenim rezultatima, ali možemo reći da je potencijal uklanjanja DOC-a predozonacijom i naknadnom koagulacijom pri pH vrijednosti od 6,5 jako dobar.

4.2.3. Rezultati pokusa pri pH 7,8

Dijagramski prikaz preliminarnih rezultata za grupu pokusa pri pH vrijednosti od 7,8 prikazan je na slici 25.



Slika 25. Rezultati za grupu pokusa pri pH 7,8

Specifična doza ozona, koja je vrlo slična onima u prethodnim pokusima, te pH vrijednost na kraju pokusa (zbog smanjenja pH nakon koagulacije) prikazane su u sljedećim tablicama (Tablica 15 i 16):

Tablica 15. Specifična doza ozona u uzorku (pH = 7,8)

Koncentracija ozona (mg/L)	Specifična doza ozona (mg O ₃ / mg DOC)
1,4	0,40
2,1	0,61
2,8	0,85

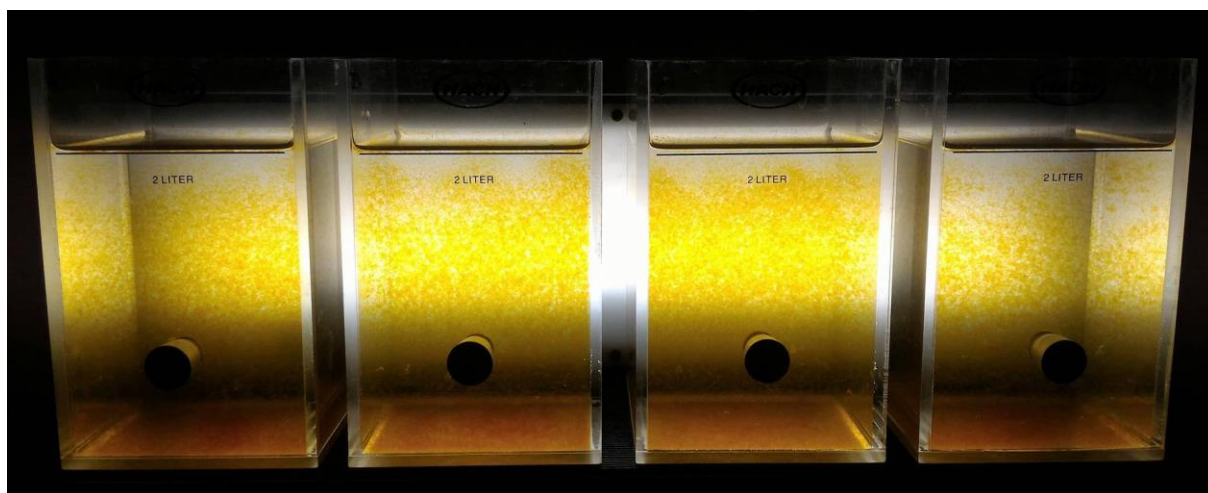
Tablica 16. Izmjerene pH vrijednosti na kraju pokusa (pH = 7,8)

Koncentracija koagulanta FeCl ₃ (mg/L)	pH vrijednost nakon pokusa
50	7,00
80	6,85
100	6,80

Postotak uklanjanja DOC-a najniži je u pokusima pri prirodnoj pH vrijednosti vode i potrebna doza željezovog(III) klorida je najviša, ali uklanjanje je i dalje značajno jer doseže vrijednosti do približno 50%. Prednost je ta da se ne treba vršiti korekcija pH vrijednosti dodavanjem lužine.

Predozonizacija je ključna pri prirodnoj pH vrijednosti vode jer bez dodatka ozona, koji mijenja strukturu prirodnih organskih tvari, koagulacija ne bi imala znatnijeg učinka na smanjenje otopljenog organskog ugljika u vodi.

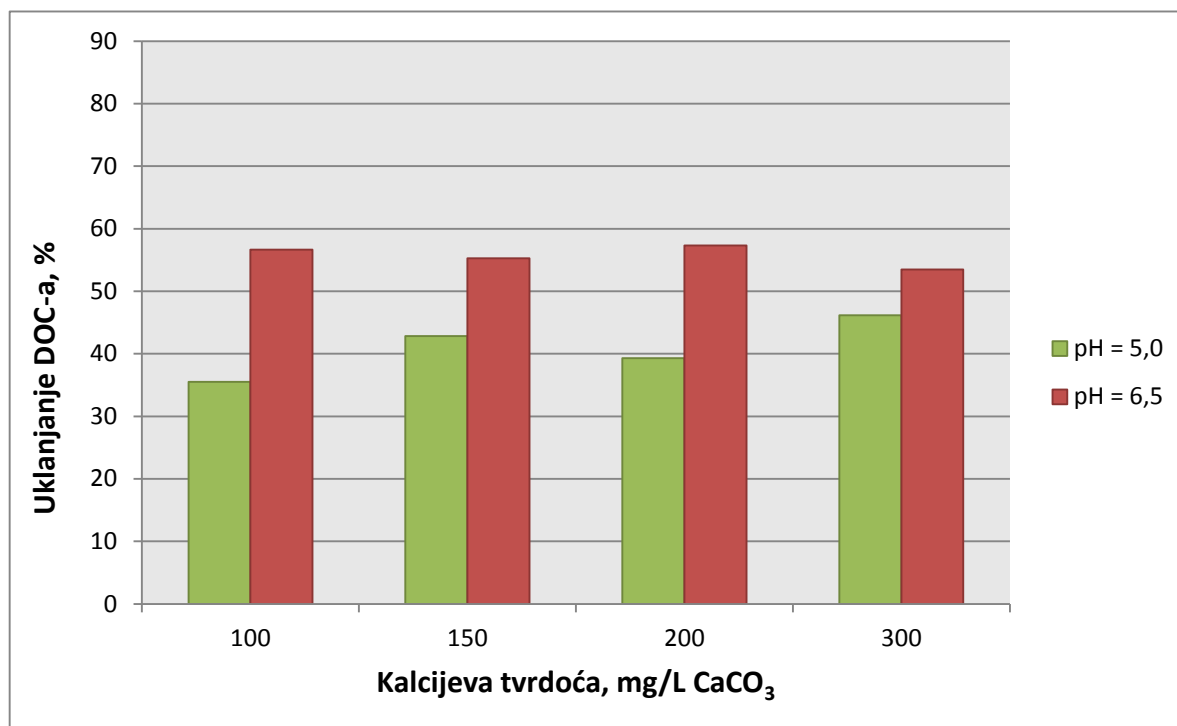
Sljedeća slika prikazuje početak procesa taloženja nakon miješanja uzorka na Floc Testeru, za prirodni pH vode i dozu koagulanta od 80 mg/L (Slika 26).



Slika 26. Prikaz flokula u procesu taloženja vode pri pH vrijednosti od 7,8

4.3. Rezultati trećeg glavnog pokusa

Preliminarni rezultati pokusa predozonacije i koagulacije s povećanom kalcijevom tvrdoćom prikazani su u sljedećem dijagramu (Slika 27):



Slika 27. Rezultati pokusa s povećanom kalcijevom tvrdoćom

Pokusi su se izvodili primjenom srednje doze ozona u predozonizaciji vode, koja je iznosila 2,1 mg/L. Specifična doza ozona i pH vrijednosti prije i nakon pokusa prikazani su u sljedećoj tablici (Tablica 17):

Tablica 17. Specifična doza ozona i pH vrijednosti za povećanje CaT

pH vrijednost prije pokusa	Koncentracija koagulant (mg/L)	Specifična doza ozona (mg O ₃ / mg DOC)	pH vrijednost nakon pokusa
5,0	35	0,69	3,65
6,5	80	0,62	6,25

Stvarna kalcijeva tvrdoća se uistinu razlikovala od unaprijed određene za ovaj pokus, jer dodavanjem kalcijevog klorida nije bilo moguće doći do točnog iznosa, koji se provjeravao titriranjem s dvaput po 100 mL uzorka vode, zbog raznih grešaka u mjerenjima i u samoj čistoći kemikalije CaCl₂.

Izmjerene vrijednosti kalcijeve tvrdoće uzoraka titrimetrijskom metodom u odnosu na željene vrijednosti prije početka pokusa prikazane su u sljedećoj tablici (*Tablica 18*):

Tablica 18. Izmjerene vrijednosti kalcijeve tvrdoće

Očekivana kalcijeva tvrdoća (mg/L CaCO ₃)	Izmjerena kalcijeva tvrdoća (mg/L CaCO ₃)	
	pH = 5,0	pH = 6,5
100	97,3	100,9
150	142,9	142,9
200	190,2	187,5
300	277,7	280,4

Ovim se pokusom htjelo prikazati poboljšanje uklanjanja otopljenog organskog ugljika s povećanjem kalcijeve tvrdoće vode. Međutim, taj učinak je izostao, ali rezultati pri pH vrijednosti od 6,5 prikazuju postotak uklanjanja DOC-a između 50 i 60% što možemo smatrati zadovoljavajućim laboratorijskim rezultatom.

4.4. Usporedba rezultata

Na temelju dobivenih rezultata glavnih pokusa može se zaključiti sljedeće:

- Uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz predmetne bunarske vode koagulacijom uz predozonizaciju dalo je značajno bolje rezultate u odnosu na uklanjanje postignuto isključivo postupkom koagulacije na istoj ispitnoj vodi [7];
- Najveći postotak uklanjanja otopljenog organskog ugljika dobiven je na pH vrijednosti od 5,0 primjenom doze željezovog(III) klorida od 35 mg/L i doze ozona u predozonizaciji od 2,1 mg/L O₃ i iznosio je 84%;
- Smanjivanjem pH vrijednosti ispitne vode predozonizacija ima veći učinak na uklanjanje DOC-a;
- S obzirom na pH vrijednosti nakon pokusa, optimalni su rezultati dobiveni pri pH vrijednosti od 6,5 iako je učinkovitost uklanjanja DOC-a manja u odnosu na učinkovitost postignutu pri pH vrijednosti od 5,0. Prenizak pH vode štetan je jer uzrokuje koroziju, a voda ne zadovoljava trenutno važeći Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju;
- Filtracija vode odvijala se puno teže pri pH vrijednosti od 5,0 pošto nije došlo do značajnijeg formiranja flokula. Pri višim pH vrijednostima i s većim dozama koagulanta filtracija se odvijala bez značajnih poteškoća, pošto su se stvarale flokule koje su se taložile na dnu posude;
- U pokusu s povećanom kalcijevom tvrdoćom vode nisu se postigli očekivani rezultati, ali takvi rezultati mogli bi biti dobar temelj za dodatna istraživanja;
- Budući da se na prirodnoj pH vrijednosti vode postigla zadovoljavajuća učinkovitost uklanjanja DOC-a, ugradnjom pilot uređaja na terenu i praćenjem raznih parametara kroz dulji vremenski period, takav bi se proces mogao dodatno poboljšati.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata laboratorijskih pokusa može se zaključiti da obrađivanje vode samo ozonizacijom nije rezultiralo značajnijim uklanjanjem DOC-a te da je predozonizacija uvelike poboljšala proces naknadne koagulacije i uklanjanje DOC-a. Najbolji takav rezultat dobiven je na pH vrijednosti od 5,0 s najmanjom dozom koagulanta, gdje je postotak uklanjanja DOC-a dosegao vrijednost od 84%.

Ako se rad analizira u vidu tehnološko-ekonomskih aspekata, optimalna pH vrijednost za predozonaciju i naknadnu koagulaciju je pri 6,5 pošto su procesi taloženja i flokulacije poboljšani u odnosu na niže pH vrijednosti, pa se voda lakše filtrira. Voda se nakon obrade pri pH vrijednosti od 5,0 nalazi na još nižem pH što upućuje na mogućnost korozije. Također, potrebno bi bilo dodavanje velike količine lužine kako bi se voda mogla koristiti za piće, što nije ekonomski isplativo. Pokusi izvedeni na prirodnoj pH vrijednosti od 7,8 prikazuju najniži postotak uklanjanja DOC-a, ali daju dovoljno dobar rezultat za daljnja razmatranja.

Potrebno je još jednom napomenuti da se svi rezultati prikazani u ovom radu mogu smatrati preliminarnima za daljnja istraživanja i biti poticaj za naknadna ispitivanja kojim bi se potvrdila visoka učinkovitost predozonizacije na naknadnu koagulaciju i uklanjanje otopljenog organskog ugljika iz vode.

LITERATURA

- [1] Sillanpaa M.: Natural organic matter in waters – General introduction, Elsevier, Finland, 2015.
- [2] Juretić H.: Magistarski rad, FSB, Zagreb, 2004.
- [3] Schulten H.R., Schnitzer M.: A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances, *Naturwissenschaften* 80(1): 29-30, 1993.
- [4] Yan M., Wang D., Shi B., Wang M., Yan Y.: Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water, Elsevier, 2007.
- [5] Leenheer J.A., Croue J.P.: Aquatic Organic Matter, American Chemical Society, 2003.
- [6] Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A.: Ozonation of Water and Waste Water, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
- [7] Ahac I.: Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2015.
- [8] Richardson S.D., Postigo C.: Drinking Water Disinfection By-Products, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [9] Singer P.C., Arlotta C., Snider-Sajdak N., Miltner R.: Effectiveness of Pre- and Intermediate Ozonation on the Enhanced Coagulation of Disinfection By-product Precursors in Drinking Water, 2003.
- [10] Water Science & Technology, Vol 55 No 12 pp 19–23, IWA Publishing, 2007.
- [11] Farvardin M.R., Collins A.G.: Preozonation as an Aid in the Coagulation of Humic Substances, Pergamon Press, UK, 1989.
- [12] Jekel M.R.: Effects and Mechanisms Involved in Preoxidation and Particle Separation Processes, Elsevier, UK, 1998.
- [13] Siddiqui M.S., Amy G.L., Murphy B.D.: Ozone Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water Sources, Elsevier, UK, 1997.
- [14] Chang S.D., Singer P.C.: The impact of Ozonation on Particle Stability and the Removal of TOC and THM Precursors, American Water Works Association, Vol. 83, No. 3, 1991.
- [15] Sadrnourmohamadi M., Gorczyca B.: Effects of ozone as a stand-alone and coagulation-aid treatment on the reduction of trihalomethanes precursors from high DOC and hardness water, *Water Research* 73, Elsevier, 2015.

- [16] Yan M., Wang D., Ni J., Qu J., Ni W., Van Leeuwen J.: Natural organic matter (NOM) removal in a typical North-China water plant by enhanced coagulation: Targets and techniques, *Separation and Purification Technology* 68, Elsevier, 2009.
- [17] Chiang. P.C., Chang E.E., Chang P.C., Huang C.P.: Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation, *Science of the Total Environment* 407, Elsevier, 2009.

PRILOZI

I. CD-R disc